

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 2019.2)

DATA: ____/____/____

INÍCIO / TÉRMINO: 8:00 h / 12:00 h

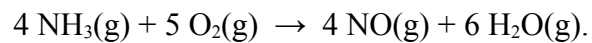
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

João Pessoa – PB
Junho / 2019

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

1ª QUESTÃO [1,5]:

Uma das etapas do processo comercial para a transformação da amônia em ácido nítrico é a conversão de NH_3 em NO :



Em determinado experimento, 2,00 g de NH_3 reagem com 2,50 g de O_2 .

- Qual é o reagente limitante desta reação?
- Quantos gramas de NO e H_2O são produzidos?
- Quantos gramas do reagente em excesso restam após o consumo do reagente limitante?

a) Como as equações estão balanceadas, tem-se ($M_{\text{NH}_3} \approx 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}_2} \approx 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

4 NH_3	5 O_2	4 NO	6 H_2O
$4 \times 17 \text{ g}$	$5 \times 32 \text{ g}$	$4 \times 30 \text{ g}$	$6 \times 18 \text{ g}$
$m_{\text{NH}_3} = ?$	2,50 g	$m_{\text{NH}_3} = \frac{(2,50 \text{ g})(4 \times 17 \text{ g})}{(5 \times 32 \text{ g})} \approx 1,06 \text{ g de NH}_3$	
2,00 g	$m_{\text{O}_2} = ?$	$m_{\text{O}_2} = \frac{(2,00 \text{ g})(5 \times 32 \text{ g})}{(4 \times 17 \text{ g})} \approx 4,71 \text{ g de O}_2$	

Portanto, o reagente limitante é o O_2 .

b) Dessa forma, as massas de NO e H_2O formadas são:

$$m_{\text{NO}} = \frac{(2,50 \text{ g})(4 \times 30 \text{ g})}{(5 \times 32 \text{ g})} \approx 1,88 \text{ g de NO} ,$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(2,50 \text{ g})(6 \times 18 \text{ g})}{(5 \times 32 \text{ g})} \approx 1,69 \text{ g de H}_2\text{O} ;$$

c) e a massa do reagente em excesso é:

$$m_{\text{NH}_3}^{(\text{excesso})} = 2,00 \text{ g} - 1,06 \text{ g} \approx 0,94 \text{ g de NH}_3 .$$

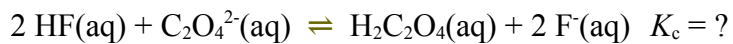
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

2ª QUESTÃO [1,5]:

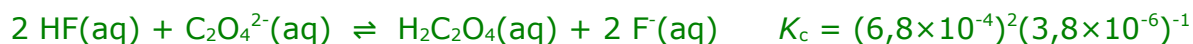
Dadas as reações:



determine a constante de equilíbrio da reação:



As equações não podem ser somadas diretamente para se obter a equação da equação global. No entanto:



$$\therefore K_c = 1,2 \times 10^{-1} = 0,12$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

3ª QUESTÃO [1,0]:

A radiação do Sol é um espectro contínuo. No entanto, quando o espectro de luz do Sol é examinado em alta resolução em determinado experimento, linhas escuras são evidenciadas, denominadas *linhas Fraunhofer*. De modo geral, cerca de 25 mil linhas foram identificadas no espectro solar entre 295,0 nm e 1.000,0 nm. Estas linhas são atribuídas à absorção de determinados comprimentos de onda da “luz branca” da radiação solar por elementos gasosos presentes na atmosfera estelar. (a) Descreva o processo que causa a absorção de comprimentos de onda específicos de luz da radiação do espectro solar. (b) Com base neste fenômeno, como é possível provar na Terra que determinado elemento química, digamos o neônio, está presente na atmosfera do Sol?

(a) Quando átomos gasosos na atmosfera solar são expostos a radiação, os elétrons nestes átomos mudam de seu estado fundamental para um de vários estados excitados permitidos, cujos níveis de energia são quantizados. Assim, as linhas escuras são os comprimentos de onda que correspondem às mudanças de energia permitidas (entre os níveis quantizados) em átomos da atmosfera solar. O espectro contínuo de fundo representa todos os outros comprimentos de ondas da radiação solar que não foram absorvidos.

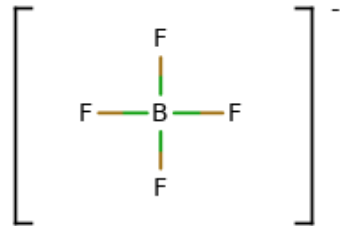
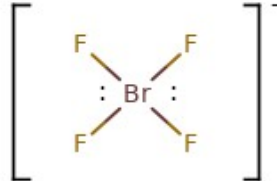
(b) O cientista deve registrar o espectro de absorção do neônio puro ou outros elementos de interesse. As linhas pretas devem aparecer nos mesmos comprimentos de onda, não importando a fonte de neônio.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____


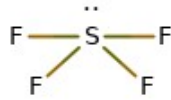
4ª QUESTÃO [1,5]:

Preveja (a) as formas geométricas e (b) a hibridização do átomo central das espécies BF_4^- e BrF_4^- . (c) Considere as moléculas de CF_4 e SF_4 . Em qual destas espécies você espera que os ângulos de ligação sejam mais próximos do previsto pela teoria VSEPR? Justifique.

(a,b) Apesar das duas espécies terem fórmula geral do tipo AB_4 , a molécula do BF_4^- possui apenas 4 domínios ligantes, enquanto a BrF_4^- possui 4 domínios ligantes e 2 não ligantes (ver figura). Portanto, a BF_4^- possui arranjo e geometria tetraédrica, enquanto a BrF_4^- possui arranjo octaédrico e geometria molecular quadrática plana.

	
4 domínios ligantes; Arranjo: Tetraédrico → Hibridização sp^3 ; Geometria: Tetraédrica.	4 domínios ligantes, 2 domínios não-ligantes; Arranjo: Octaédrico → Hibridização sp^3d^2 ; Geometria: quadrado plano.

(c) O CF_4 terá ângulos de ligação próximos do previsto pela teoria VSEPR uma vez que a molécula possui apenas 4 domínios ligantes, enquanto a SF_4 possui 4 domínios ligantes e 1 não-ligante (ver figura), o qual ocupa mais espaço, empurrando os domínios ligantes e levando a ângulos de ligação que não são propriamente previstos pela teoria.

	
4 domínios ligantes; Arranjo: Tetraédrico; Geometria: Tetraédrica.	4 domínios ligantes, 1 domínio não-ligante; Arranjo: Bipiramidal trigonal; Geometria: gangorra.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

5ª QUESTÃO [1,5]:

Quando uma amostra de 50,0 g de um metal foi aquecida até 100,0 °C e então colocada em 100,0 g de água a 24,0 °C, a temperatura da mistura tornou-se, no equilíbrio, 28,0 °C. Assuma que o calor específico do metal e da água sejam constantes no intervalo de temperatura do experimento e que as medidas sejam realizadas em um sistema adiabático.

(a) Qual o calor específico do metal?

(b) Quanto calor foi transferido entre a água e o metal?

(c) Demonstre que este processo pode ocorrer espontaneamente nas condições especificadas.

Dados: $c_s(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

(a) Devido à conservação de energia (1ª Lei):

$$-q_{\text{metal}} = q_{\text{água}} \Rightarrow -m_{\text{metal}}c_{\text{metal}}(T_f - T_{\text{metal}}) = m_{\text{água}}c_{\text{água}}(T_f - T_{\text{água}})$$

$$\therefore c_{\text{metal}} = c_{\text{água}} \left(\frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{metal}}} \right) \left(\frac{T_f - T_{\text{água}}}{T_{\text{metal}} - T_f} \right) \quad (T \text{ em Kelvin ou Celsius})$$

$$\begin{aligned} &= (4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \left(\frac{100,0 \text{ g}}{50,0 \text{ g}} \right) \left(\frac{28,0 \text{ }^\circ\text{C} - 24,0 \text{ }^\circ\text{C}}{100,0 \text{ }^\circ\text{C} - 28,0 \text{ }^\circ\text{C}} \right) \\ &= 0,464 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} . \end{aligned}$$

(b) Portanto:

$$\begin{aligned} q_{\text{água}} &= m_{\text{água}}c_{\text{água}}(T_f - T_{\text{água}}) = (100,0 \text{ g})(4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})(28,0 \text{ }^\circ\text{C} - 24,0 \text{ }^\circ\text{C}) \\ &= +1.672 \text{ J} = 1,67 \text{ kJ} . \text{ (absorvido)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{metal}} &= m_{\text{metal}}c_{\text{metal}}(T_f - T_{\text{metal}}) = (50,0 \text{ g})(0,464 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})(28,0 \text{ }^\circ\text{C} - 100,0 \text{ }^\circ\text{C}) \\ &= -1.670 \text{ J} = -1,67 \text{ kJ} = -q_{\text{água}} . \text{ (cedido)} \end{aligned}$$

(c) Com isso:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{água}} &= \int_{T_{\text{água}}}^{T_f} \frac{dq_{\text{água}}}{T} = m_{\text{água}}c_{\text{água}} \int_{T_{\text{água}}}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_{\text{água}}c_{\text{água}} \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{água}}} \right) \quad (T \text{ em Kelvin}) \\ &= (100,0 \text{ g})(4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \ln \left(\frac{301 \text{ K}}{297 \text{ K}} \right) = +5,59 \text{ J}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{metal}} &= \int_{T_{\text{água}}}^{T_f} \frac{dq_{\text{metal}}}{T} = m_{\text{metal}}c_{\text{metal}} \int_{T_{\text{metal}}}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_{\text{metal}}c_{\text{metal}} \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{água}}} \right) \\ &= (50,0 \text{ g})(0,464 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}) \ln \left(\frac{301 \text{ K}}{373 \text{ K}} \right) = -4,98 \text{ J}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{água}} + \Delta S_{\text{metal}} = 5,59 \text{ J}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1} - 4,98 \text{ J}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1} = +0,61 \text{ J}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1} . \text{ (espontâneo)}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

6ª QUESTÃO [1,5]:

O ciclopropano (C_3H_6) é um gás que sofre uma reorganização lenta isomerização a propileno. A uma certa temperatura, os seguintes dados foram obtidos para as velocidades iniciais da reação de isomerização do ciclopropano:

[Ciclopropano] (mol·L ⁻¹)	v_0 (mol·L ⁻¹ s ⁻¹)
0,053	$3,13 \times 10^{-5}$
0,142	$8,38 \times 10^{-5}$
0,237	$1,40 \times 10^{-4}$

(a) Determine a lei de velocidade desta reação, com (b) sua respectiva constante de velocidade. (c) Estime a velocidade desta reação quando a concentração inicial de ciclopropano for de 0,325 M.

(a) Assumindo que a lei de velocidade possua a forma: $v = k[\text{Ciclopropano}]^n$, tem-se:

$$v_1 = k[C]_1^n, v_2 = k[C]_2^n \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{[C]_2^n}{[C]_1^n} = \left(\frac{[C]_2}{[C]_1}\right)^n \Rightarrow \log\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = n \log\left(\frac{[C]_2}{[C]_1}\right)$$

$$\therefore n = \frac{\log(v_2/v_1)}{\log([C]_2/[C]_1)} \Rightarrow n^{(1)} = \frac{\log(8,38 \times 10^{-5}/3,13 \times 10^{-5})}{\log(0,142/0,053)} \approx 1$$

$$n^{(2)} = \frac{\log(8,38 \times 10^{-5}/1,40 \times 10^{-4})}{\log(0,142/0,237)} \approx 1$$

Neste caso, para uma reação de primeira ordem:

$$v = k[C] \Rightarrow k = \frac{v}{[C]} \Rightarrow k^{(1)} = \frac{3,13 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,053 \text{ molL}^{-1}} = 5,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k^{(2)} = \frac{8,38 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,142 \text{ molL}^{-1}} = 5,90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k^{(3)} = \frac{1,40 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,237 \text{ molL}^{-1}} = \dots \Rightarrow \bar{k} = 5,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

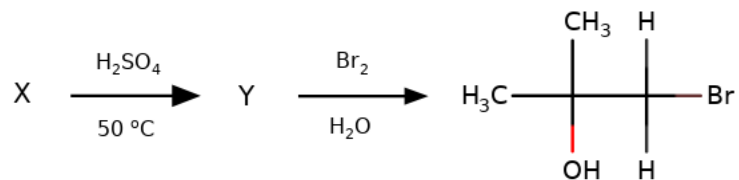
(b) Para uma concentração inicial de 0,325 M:

$$v = (5,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(0,325 \text{ molL}^{-1}) = 1,92 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

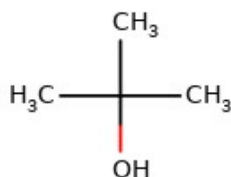
7ª QUESTÃO [1,5]:

Considere a rota de síntese do 1-Bromo-2-metil-2-propanol, mostrada a seguir:

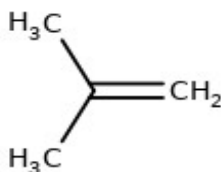


- Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico X;
 - Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico Y;
 - Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico que seria formado se, em vez de água, o solvente utilizado na última reação química fosse o metanol.
-

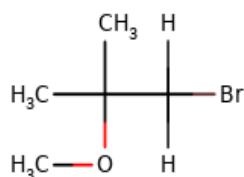
a) X = álcool terciário

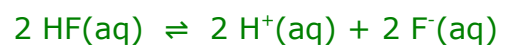


b) Y = alceno



c) Produto





$$K_c = (6,8 \times 10^{-4})^2,$$

