

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado/Doutorado do PPGQ-UFRN 2016.2

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. **Responda utilizando apenas o espaço indicado.**
3. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
4. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
5. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas.

1 1A	Número atômico																		18 O																	
1 H 1,0	2 2A																		2 He 4																	
3 Li 6,9	4 Be 9	5	6	7	8	9	10	11	12	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 O	19 F 20,2	20 Ne 20,2	21 Al 27	22 Si 28,1																	
11 Na 23	12 Mg 24,3	3B	4B	5B	6B	7B	7B	1B	2B	5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2	11 Al 27	12 Si 31	13 P 32,1	14 S 35,5	15 Cl 39,9																
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3	
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,1	78 Pt 195,1	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227																

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

Nome do(a) candidato(a): _____

QUESTÕES

Questão 1. (2,5 pontos)

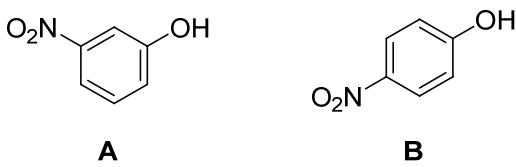
A busca para se obter um maior tempo de vida exige diversos cuidados. Entre eles está o de realizar visitas periódicas a médicos, com o objetivo de diagnosticar doenças precocemente. Entretanto em 2003, diversas pessoas morreram intoxicadas, quando uma indústria fabricante de produtos farmacêuticos vendeu sulfato de bário (BaSO_4) contaminado com carbonato de bário (BaCO_3), para uso como contraste radiológico.

- a) Você precisa preparar os compostos citados acima. No laboratório você encontrou reagentes como cloreto de bário, sulfato de sódio e carbonato de potássio. Mostre, escrevendo as equações geral, iônica e iônica representativa como você prepararia o BaSO_4 e o BaCO_3 utilizando os reagentes encontrados no laboratório.
- b) Uma determinada água mineral tem em sua composição os íons bário e cálcio nas seguintes concentrações: $[\text{Ba}^{2+}] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Ambos formam sais pouco solúveis, ao se combinarem com íons sulfato, cujos produtos de solubilidade são $K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4) = 1 \times 10^{-10}$ e $K_{\text{ps}}(\text{CaSO}_4) = 5 \times 10^{-5}$. Quais as concentrações em mg/L de íon sulfato necessárias para iniciar a precipitação do CaSO_4 e BaSO_4 ? Quem irá precipitar primeiro? Explique a sua resposta.

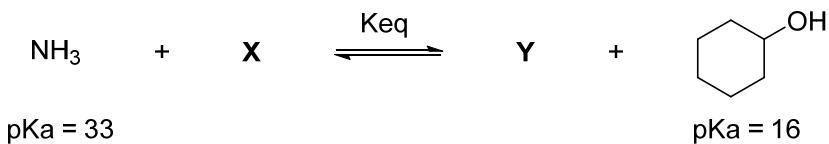
Questão 2.(2,5 pontos)

Acidez e Basicidade de compostos orgânicos é um conceito muito importante para determinar a reatividade dos compostos em diversos tipos de reação. Com base na definição de acidez e basicidade de Bronsted-Lowry, responda:

- a) Dentre os compostos abaixo, qual deverá ter o menor valor de pK_a ? Justifique.



- b) Para a reação de transferência de próton abaixo, desenhe as estruturas das bases conjugadas X e Y e com base nos valores de pK_a fornecidos, indique se o equilíbrio será deslocado para a formação dos reagentes ou dos produtos. Justifique.



Questão 3.(2,5 pontos)

Responda as questões a seguir:

I – Faça a distribuição eletrônica das seguintes espécies químicas e calcule as constantes de blindagem para o orbital mais externo.

- a) Cu b) V^{3+} c) Cr^{2+} d) Co^{2+} e) Fe

II – Utilize a teoria dos orbitais moleculares para determinar as propriedades magnéticas das espécies e identificando os tipos de ligações químicas envolvidas entre as espécies.

- a) O_2^- b) O_2 c) HF d) CN^-

Questão 4.(2,5 pontos):

Uma mistura é constituída por carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Uma amostra desta mistura, pesando 7,85 g, foi atacada por excesso de ácido clorídrico. As reações são:



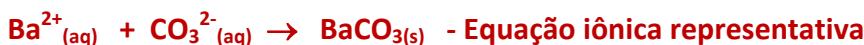
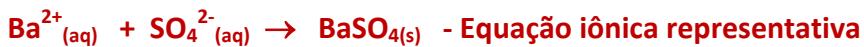
A amostra é inteiramente consumida e produzem-se 1,94 L de dióxido de carbono a 25 °C e 785 mmHg.

- a) Qual o número de mols de CO₂ formado?
- b) Quais as percentagens de CaCO₃ e MgCO₃ na mistura original?

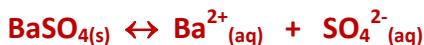
Dados: R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹; 760 mmHg = 760 torr = 1 atm

RESPOSTA DA QUESTÃO 1

RESPOSTA - ITEM "A"



RESPOSTA ITEM "B"



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

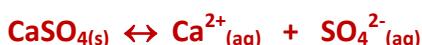
$$1 \times 10^{-10} = 2,0 \times 10^{-6} [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-10} / 2,0 \times 10^{-6}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Concentração do SO}_4^{2-} \text{ em g/L} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 96,1 \text{ g/mol} = 4,805 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$\text{Concentração do SO}_4^{2-} \text{ em mg/L} = 4,805 \times 10^{-3} \text{ g/L} \times 1000 = 4,805 \text{ mg/L}$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$5 \times 10^{-5} = 4,0 \times 10^{-4} [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-5} / 4,0 \times 10^{-4}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,125 \text{ mol/L}$$

$$\text{Concentração em g/L} = 0,125 \text{ mol/L} \times 96,1 \text{ g/mol} = 12,0125 \text{ g/L}$$

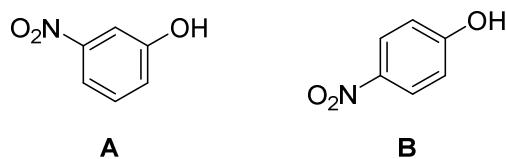
$$\text{Concentração em mg/L} = 12,0125 \text{ g/L} \times 1000 = 12.012,5 \text{ mg/L}$$

O BaSO₄ precipitará primeiro por necessitar de uma menor concentração de sulfato para iniciar a precipitação. Portanto é mais insolúvel que o CaSO₄.

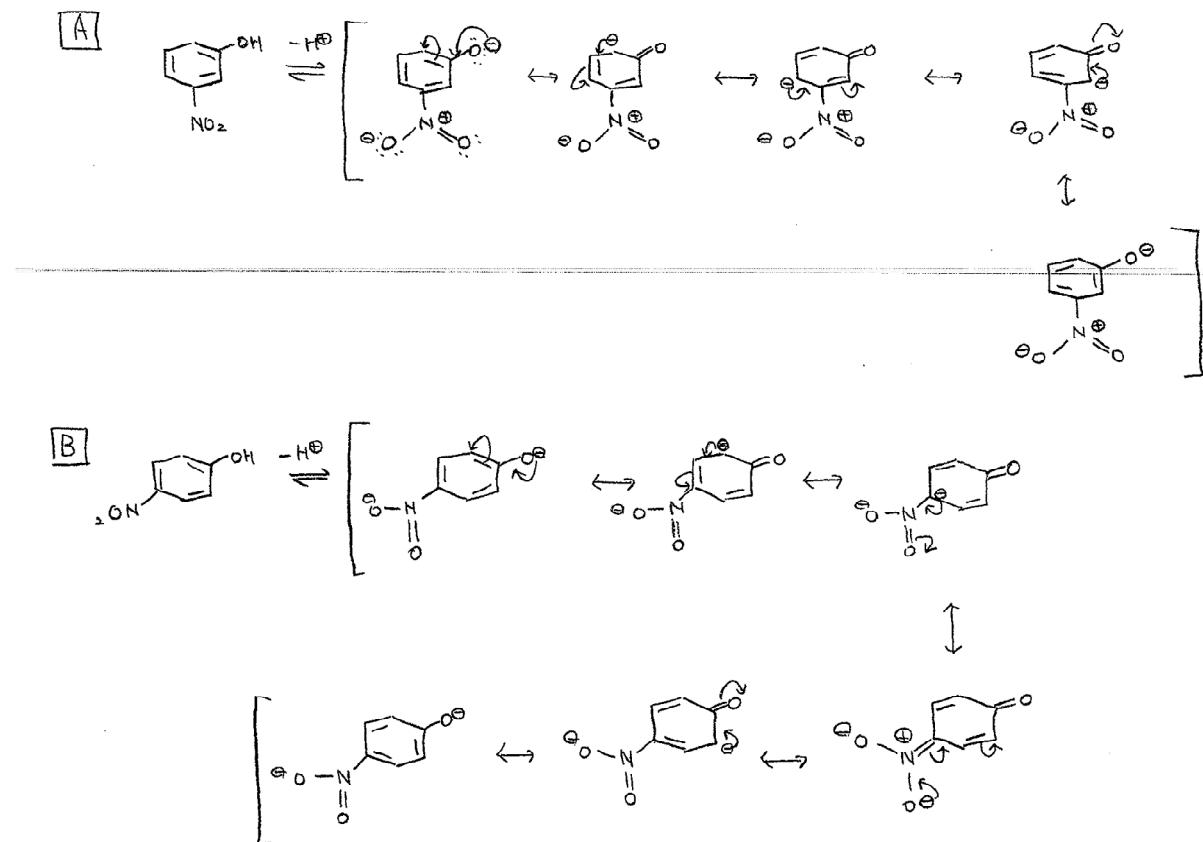
Questão 02. (2,5 pontos)

Acidez e Basicidade de compostos orgânicos é um conceito muito importante para determinar a reatividade dos compostos em diversos tipos de reação. Com base na definição de acidez e basicidade de Bronsted-Lowry, responda:

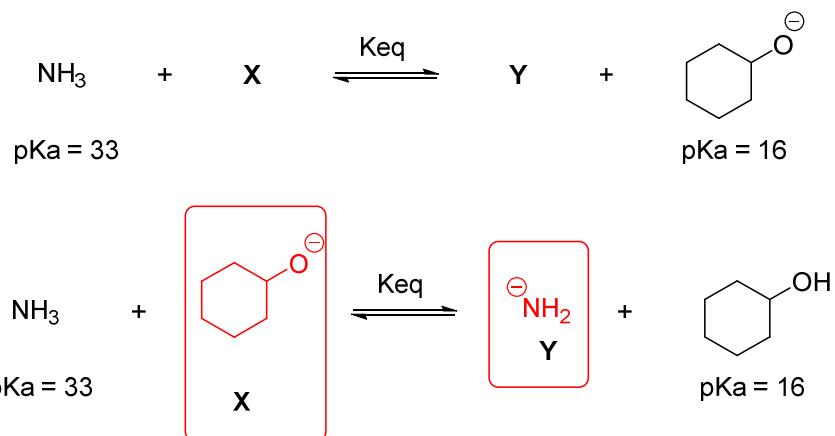
- a) Dentre os compostos abaixo, qual deverá ter o menor valor de pKa (0,3 ponto)? Justifique (0,5 ponto).



Quanto mais estável a base conjugada, mais ácido será o composto (menor pKa). O composto B deverá possuir o menor valor de pKa (mais ácido), pois sua base conjugada apresenta uma estrutura de ressonância a mais que A, o que contribui para uma maior estabilidade desta espécie.



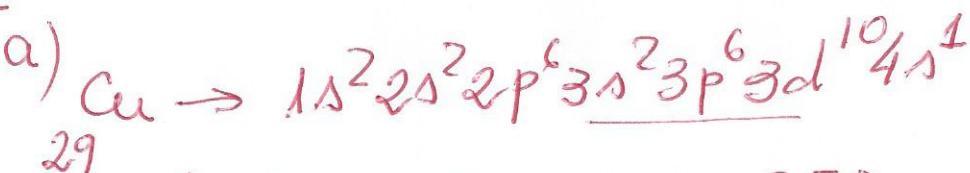
b) Para a reação de transferência de próton abaixo, desenhe as estruturas das bases conjugadas **X** (**0,5 ponto**) e **Y** (**0,5 ponto**) e com base nos valores de pKa fornecidos, indique se o equilíbrio será deslocado para a formação dos reagentes ou dos produtos (**0,2 ponto**). Justifique (**0,5 ponto**).



$K_{\text{eq}} = 10^{(16-33)} = 10^{-17}$. O valor da constante é muito baixo e o equilíbrio deverá ser deslocado no sentido da formação dos reagentes. Outra maneira de justificar seria pela força dos ácidos conjugados. O ácido mais forte (menor pKa) será desprotonado preferencialmente ao ácido mais fraco.

3^a QUESTÃO.

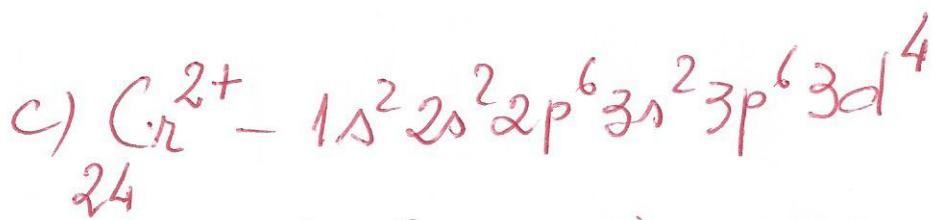
I-



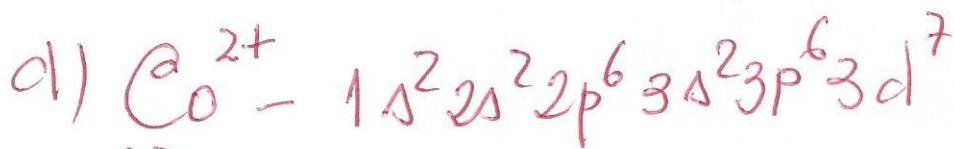
$$S = (18 \times 0,85) + 10 \times 1 = 25,3$$



$$S = 1 \times 0,35 + 18 \times 1 = 18,35$$



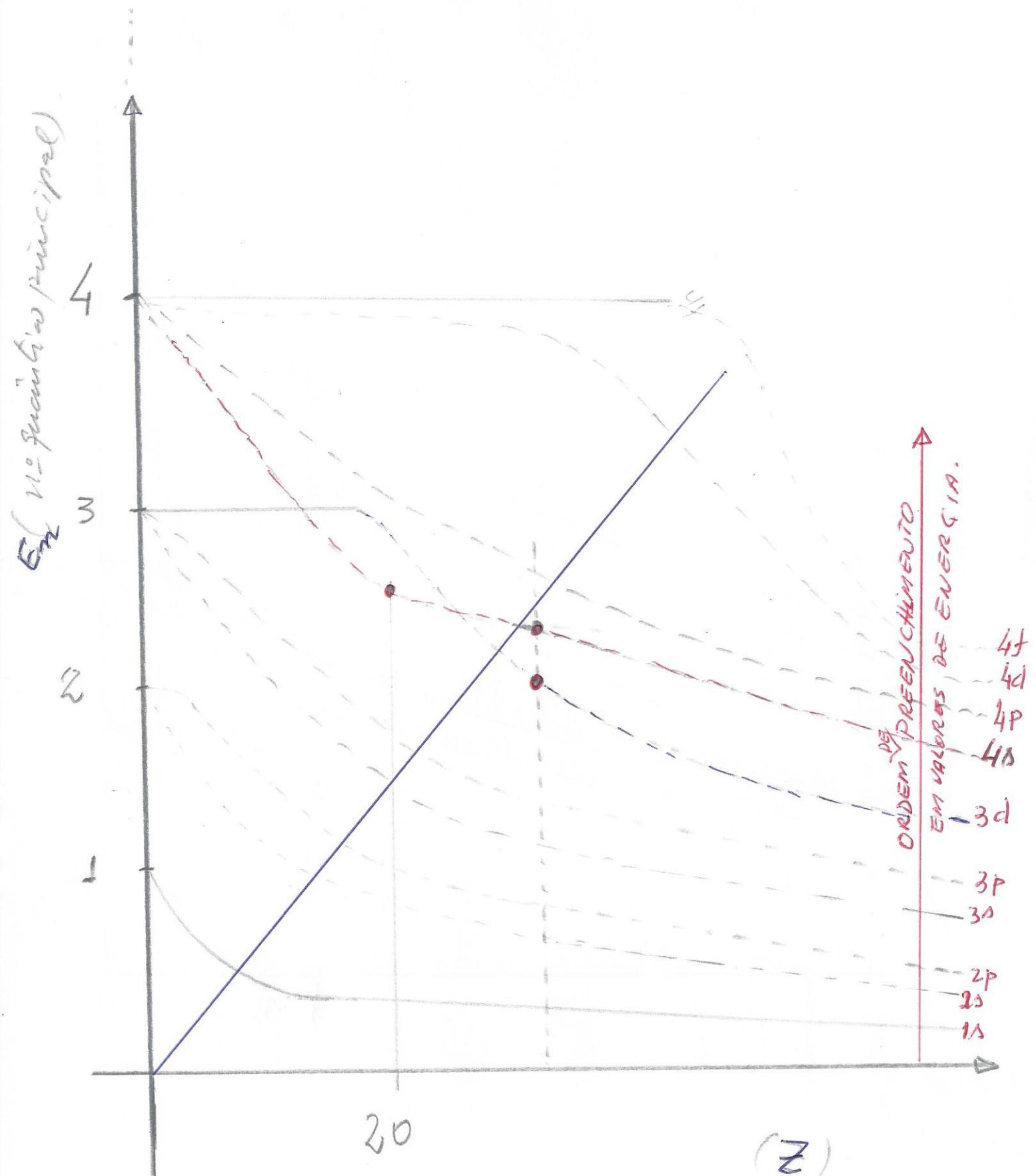
$$S = (3 \times 0,35) + 18 \times 1 = 19,05$$



$$S = (6 \times 0,35) + 18 \times 1 = 20,10$$



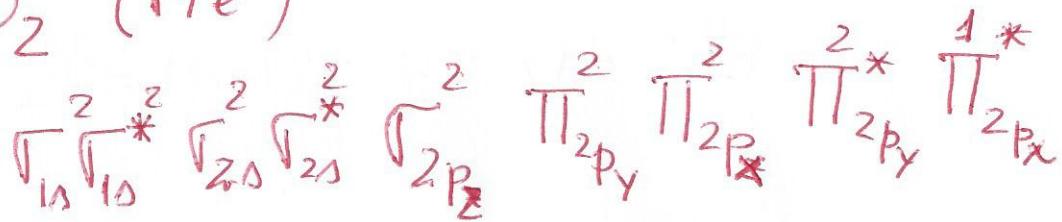
$$S = 1 \times 0,35 + 14 \times 0,85 + 10 \times 1 = 21,9$$



A VARIAÇÃO DAS ENERGIAS DOS ORBITAIS ATÔMICOS COM O AUMENTO DO NÚMERO ATÔMICO EM ÁTOMOS NEUTROS (AS ENERGIAS NÃO ESTÃO EM ESCALAS).

3) II-

a) $O_2^- (17e^-)$

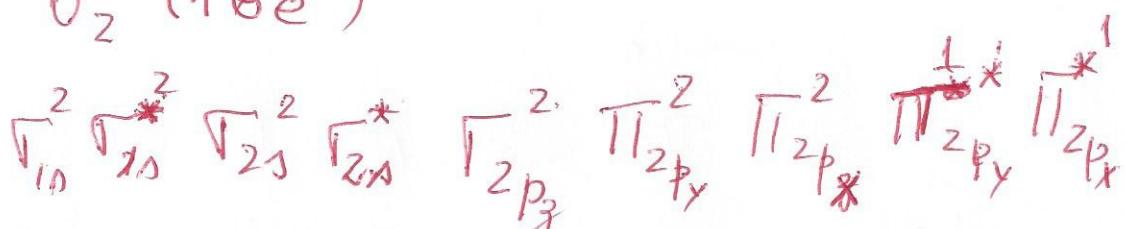


$$\text{ORDEM DE LIGAÇÃO} = \frac{10 - 7}{2} = 1,5$$

Tipos de Ligações - 1 ligação σ (sigma)
0,5 π (π_i) .

ESPECIE Paramagnética.

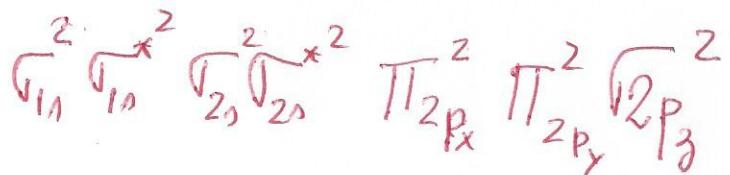
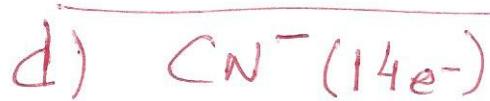
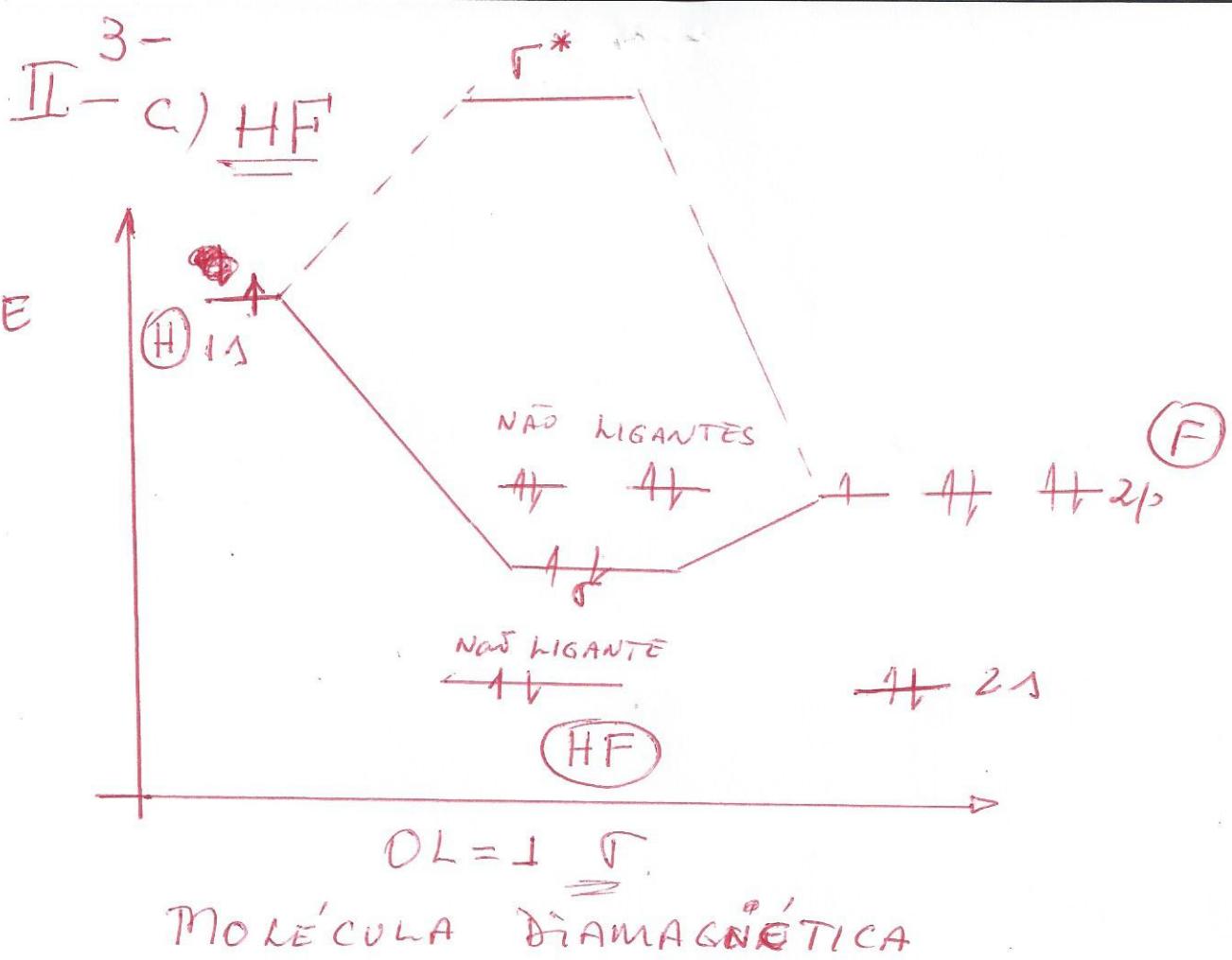
b) $O_2 (16e^-)$



$$OL = \frac{10 - 6}{2} = \frac{4}{2} = 2.$$

Tipos de Ligações $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ligação } \sigma \text{ (sigma)} \\ 1 \pi \text{ (pi)} . \end{array} \right.$

ESPECIE PARAMAGNETICA.



$$OL = \frac{10 - 4}{2} = \underline{\underline{3}}$$

Molecula diamagnética

3 ligações { 1 ligação σ (sigma)
2 ligações π (pi) .

QUESTÃO 4.

A) $V = 1,94 \text{ L CO}_2$

$$T = 25 \text{ C} + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P = 785 \text{ mmHg} / 760 = 1,0329 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \quad n = 1,0329 \times 1,94 / (0,082 \times 298) = 0,082 \text{ mols de CO}_2$$

B) $m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{MgCO}_3} = 7,85 \text{ g}$

$$n_{\text{CaCO}_3} \times 100 + n_{\text{MgCO}_3} \times 84 = 7,85 \text{ g}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} + n_{\text{MgCO}_3} = 0,082$$

duas equações com duas incógnitas
resolvendo....

$$m_{\text{MgCO}_3} = 1,84 \text{ g} \rightarrow 23,5\%$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 6,01 \text{ g} \rightarrow 76,5\%$$