Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra
PROGRAMA de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo (PPGCEP)
Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural (MAP)

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado do PPGCEP-UFRN 2016.2

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto, no local indicado.
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.
5. Não será permitido o uso de celulares e agendas eletrônicas.
6. Não serão dadas informações adicionais referentes às questões.

A — Número atômico
E
Z — Massa atômica

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 7B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 0
1 H 1,0																	2 He 4
3 Li 6,9	4 Be 9											5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2
11 Na 23	12 Mg 24,3											13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 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):____

Questão 1
Quantos mililitros (mL) de uma solução 0,610 M de NaOH são necessários para neutralizar 20,0 mL de uma solução 0,245 M de H_2SO_4.

Questão 2
O volume de HCl necessário para preparar:

a) 250 mL de solução de HCl 0,500 mol L^{-1}, partindo de uma solução de HCl a 37% em massa e ρ= 1,19 g mL^{-1};

b) 25,0 mL de solução de HCl 0,100 mol L^{-1}, partindo da solução preparada no item **a** desta questão;

c) 25,0 mL de solução de HCl 0,200 mol L^{-1}, partindo das soluções preparadas nos itens **a** e **b** desta questão.

Questão 3
(a) Use os potencias-padrão de redução listados na Tabela 1 para calcular a variação da energia livre, $\Delta G°$, para a seguinte reação:

$$4Ag\ (s) + O_2\ (g) + 4H^+\ (aq) \rightarrow 4Ag^+\ (aq) + 2H_2O\ (l)$$

(b) Suponha que a reação do item (a) fosse escrita como:

$$2Ag\ (s) + ½O_2(g) + 2H^+\ (aq) \rightarrow 2Ag^+\ (aq) + H_2O\ (l)$$

Quais são os valores de $E°$ e $\Delta G°$ quando a reação for escrita desta maneira?

Questão 4
Você está tentando determinar experimentalmente a fórmula empírica de um composto gasoso que pode ser usado para substituir os clorofluorocarbonos em condicionadores de ar. Seus resultados dão uma fórmula de CHF_2. Agora você necessita da massa molar do composto para encontrar a fórmula molecular. Você realiza outro experimento e conclui que uma amostra de 0,100g do composto exerce uma pressão de 70,5 mm Hg em um recipiente de 256 mL a 22,3° C. Qual é a massa molar do composto? Qual é a sua fórmula molecular?

Questão 5
A 448°C a constante de equilíbrio, K_{eq}, para reação $H_2(g) + I_2\ (g) \rightleftarrows 2HI\ (g)$ é 51. Determine como a reação prosseguirá para atingir o equilíbrio a 448°C se começarmos com 2,0 x 10^{-2} mol de HI, 1,0 x 10^{-2} mol de H_2 e 3,0 x 10^{-2} mol de I_2 em um recipiente de 2,00L.

Questão 6
Como o fenômeno da chuva ácida afeta indiretamente o risco do mercúrio, chumbo e cádmio na saúde humana?

Questão 7
O pesticida metil azinfos tem um CL_{50} de 3 ppm para 96 h para truta arco-íris. Em um incidente, um total de 200 g deste pesticida foi aspergido sobre um campo, e uma subsequente chuva forte descarregou 35% do pesticida aplicado para dentro do lago pequeno com uma superfície de 30.000 m^2 e uma profundidade média de 0,5 m. A concentração do pesticida no lago teria sido suficiente para matar um número significativo de peixes? Justifique.

RESPOSTA QUESTÃO 1

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

Queremos calcular o volume de solução de NaOH. Pela definição de molaridade escrevemos:

L de solução (queremos calcular) = mol NaoH (necessário determinar)/ molaridade (dado)

Através da reação de neutralização: 2 NaOH (aq) + H_2SO_4 (aq) → Na_2SO_4 (aq) + 2 H_2O (l), vemos que 1 mol de H_2SO_4 neutraliza 2 mols de NaOH. Quantos mols de H_2SO_4 há em 20,0 mL de uma solução 0,245 M de H_2SO_4? Quantos mols de NaOH serão neutralizados por esta quantidade de H_2SO_4?

Primeiro calcula-se o número de mols de H_2SO_4 em 20,0 mL de solução:

mol de H_2SO_4 = (0,245 mol H_2SO_4/ 1000 mL sol.) x 20,0 mL sol.
mol de H_2SO_4 = 4,9 x 10^{-3} mol H_2SO_4

Através da estequiometria observa que 1 mol de H_2SO_4 está para 2 mols NaOH. Portanto, o número de mols de NaOH que reagiu é 2 x 4,9 x 10^{-3} mol, ou seja, 9,80 x 10^{-3} mol. A partir da definição de molaridade, temos:

Litros de solução = mols de soluto/ molaridade

ou

volume de NaOH = (9,80 x 10^{-3} mol NaOH)/ (0,610 mol/L sol.)
volume de NaOH = 0,0161 L
volume de NaOH = 16,1 mL

RESPOSTA QUESTÃO 2

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

a) m_{HCl} = 0,500 mol/L x 0,250 L x 36,5 g/mol

m_{HCl} = 4,56 g de HCl

100 g da solução de HCl 37,0% → 37,0 g de HCl puro
x → 4,56 g

x = 12,3 g de HCl

Cálculo do volume:

$V = \frac{m}{\rho}$, logo: $V = \frac{12{,}3\ g}{1{,}19\ g/mL}$

V = 10,4 mL de HCl

b) Aplicando $C_1V_1 = C_2V_2$,

temos: 0,500 mol/L x V_1 = 0,100 mol/L x 25 mL

V_1 = 5,00 mL

c) $C_1V_1 + C_2V_2 = C_1V_1 = C_3V_3$ e $V_1 + V_2 = V_3 = 25{,}0$ mL

Utilizando as relações acima temos:

0,500 mol/L (V_1) + 0,100 mol/L (V_2) = 0,200 mol/L V_3

0,500 mol/L (V_1) + 0,100 (25,0 mL - V_1) = 0,200 mol/L x 25,0 mL, então:

V_1 = 6,25 mL de HCl 0,500 mol/L e

V_2 = 18,8 mL de HCl 0,100 mol/L

RESPOSTA QUESTÃO 3

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

(a) Primeiro calcula-se o E° quebrando a equação em duas semi-reações, daí obtendo os valores de $E°_{red}$ a partir da Tabela 1.

Redução: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ $E°_{red} = +1,23V$
Oxidação: $4Ag(s) \rightarrow 4Ag^+(aq) + 4e^-$ $E°_{red} = +0,80V$

Mesmo a segunda semi-reação tendo 4Ag, usamos o valor de $E°_{red}$ diretamente na Tabela 1 porque o fem é uma propriedade intensiva.

Aplicando a equação

$E° = E°_{red}$ (processo de redução) - $E°_{red}$ (processo de oxidação) temos:

$E° = (1,23V) - (0,80\ V) = 0,43V$

As semi-reações mostram a transferência de quatro elétrons. Portanto, para essa reação, *n*=4. Agora utilizamos a equação para calcular o $\Delta G°$:

$\Delta G° = -nFE°$; $\Delta G° = -(4)\ (96.500\ J\ V^{-1}\ mol^{-1})\ (+0,43)V$; $\Delta G° = -1,7 \times 10^5\ J/mol$;
$\Delta G° = -170\ kJ/mol$

O valor positivo de E° leva a um valor negativo de $\Delta G°$.

b) A equação total é a mesma do item (a), multiplicada por 1/2. As semi-reações são:

Redução: $1/2O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ $E°_{red} = +1,23V$
Oxidação: $2Ag(s) \rightarrow 2Ag^+(aq) + 2e^-$ $E°_{red} = +0,80V$

Os valores de $E°_{red}$ são os mesmos do item (a); eles não variam multiplicando-se as semi-reações por 1/2. Portanto, E° tem o mesmo valor que no item (a); E° = +0,43 V. Observe, entretanto, que o valor de *n* variou para *n*= 2, que é metade do valor no item (a). Portanto, $\Delta G°$ é a metade do valor do item (a).

$\Delta G° = -nFE°$; $\Delta G° = -(2)\ (96.500\ J\ V^{-1}\ mol^{-1})\ (+0,43)V$; **$\Delta G° = -83\ kJ/mol$**

E° é uma grandeza intensiva, portanto a multiplicação de uma equação química por determinado fator não afeta o valor de E°. Entretanto, a multiplicação de uma equação

afetará o valor de *n* e, em consequência, o valor de ΔG^{o}. A variação da energia livre, em unidades de kJ/ mol da reação como escrita, é uma grandeza extensiva.

RESPOSTA QUESTÃO 4

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

Inicialmente calcula-se a densidade do gás, que é a massa do gás dividida pelo volume:

d = (0,100 g)/ (0,256L) = 0,391 g/L

Usando o valor da densidade junto com valores de pressão e da temperatura na equação d= PM/RT encontra-se a massa molar (M).

M = dRT/P
M = [(0,391 g/L) (0,082057 L atm/K mol) (295,5 K)]/ 0,0928 atm
M = 102 g/mol

Com esse resultado se pode comparar a massa molar determinada experimentalmente com a massa de um mol do gás que tem fórmula empírica CHF_2.

Massa molar experimentalmente/ Massa de 1 mol de CHF_2 =
102 g/mol / 51,0 g/fórmula unitária =
2 fórmulas unitárias de CHF_2 por mol

Consequentemente, a fórmula do composto é $\mathbf{C_2H_2F_4}$

Observação: você também pode utilizar a lei dos gases ideais para calcular a quantia de gás (n mol).

RESPOSTA QUESTÃO 5

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

Dados o volume e as quantidades molares das espécies em uma reação, pede-se determinar em qual sentido a reação deve prosseguir para atingir o equilíbrio.

Podem-se determinar as pressões parciais iniciais de todas as espécies a partir das informações dadas. Em seguida, substituir as pressões parciais iniciais na expressão da constante de equilíbrio para calcular o quociente da reação, Q. A comparação das ordens de grandeza da constante de equilíbrio, que foi dada, e o quociente da reação revelará em qual sentido a reação prosseguirá.

As pressões parciais são:

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}RT}{V} = \frac{(2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol})(0{,}0821\ \text{L atm/mol K}\ (721\ \text{K})}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}592\ \text{atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{(1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol})(0{,}0821\ \text{L atm /mol K}\ (721\ \text{K})}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}296\ \text{atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}RT}{V} = \frac{(3{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol})(0{,}0821\ \text{L atm/mol K}\ (721\ \text{K})}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}888\ \text{atm}$$

O quociente da reação é:

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = \frac{(0{,}592)^2}{(0{,}296)(0{,}888)} = 1{,}3$$

Como $Q<K_{eq,}$ a pressão parcial de HI deve aumentar e as pressões parciais de H_2 e I_2 devem diminuir para que o equilíbrio seja atingido; a reação prosseguirá da esquerda para a direita.

RESPOSTA QUESTÃO 6

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

O H^+ libera mais metais de sulfetos que entram na cadeia alimentar e afetam a saúde humana.

RESPOSTA QUESTÃO 7

EXPECTATIVA DE RESPOSTA

Sim, uma vez que o lago é muito pequeno e a concentração de pesticida é bem superior que o limite permitido, ou seja, superior ao limite de 4,7 ppb que é o suportado pelos seres aquáticos.

Dados que poderão auxiliar nas questões:

Tabela 1. Potenciais-padrão de redução em água a 25°C.

Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
–0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
–0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
–0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
–0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
–1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
–2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
–3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Constante dos gases = 0,082057 L atm/ mol K; 8,3145 Pa dm^3/ mol K.

Constante de Faraday = 96,485 J V^{-1} mol^{-1}