

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 2022.2
SEGUNDA CHAMADA**

DATA: 03/02/2023

INÍCIO/TÉRMINO: 8:00 h/12:00 h

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

João Pessoa – PB
Fevereiro / 2023

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

Instruções gerais:

- A prova consta de 10 (dez) questões.
- A duração da prova é de 4 (quatro) horas.
- Somente serão corrigidas as questões respondidas à caneta.
- Sempre forneça a unidade apropriada e o número de algarismos significativos.
- Na página final deste caderno de questões consta uma cópia da tabela periódica.
- NÃO escreva nada na margem direita do caderno de respostas.
- As notas disponíveis para cada pergunta são mostradas abaixo. Estes podem ser úteis ao dividir seu tempo entre as perguntas.
- NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.
- Somente o código de inscrição do candidato deverá ser preenchido nas folhas da prova. Qualquer tipo de identificação no caderno de prova implicará na desclassificação do candidato.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

1ª QUESTÃO [1,0]:

Assinale a(s) afirmativa(s) verdadeira(s). Para o caso da(s) afirmativa(s) falsa(s), explique o que está incorreto.

- I. As funções de onda dos elétrons nos átomos são chamadas de orbitais atômicos, que são representados pelos números quânticos n (principal), ℓ (momento angular orbital) e m_ℓ (magnético). O número quântico m_s representa o spin do elétron.
- II. No estado fundamental, He e Be são paramagnéticos, enquanto C e Na são diamagnéticos.
- III. Os valores permitidos de m_ℓ para um elétron numa subcamada 6d são -2, -1, 0, 1 e 2.
- IV. O Be tem um raio atômico menor do que o N.
-

As afirmativas I e III são verdadeiras.

A afirmativa II é falsa, pois as configurações eletrônicas do estado fundamental do He e do Be são, respectivamente, $1s^2$ e $1s^2 2s^2$, de modo que todos os seus elétrons estão emparelhados, o que os torna diamagnéticos. A configuração do estado fundamental do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$ e, de acordo com a regra de Hund, os dois elétrons da subcamada 2p estão desemparelhados. Da mesma forma, o elétron de valência do Na está desemparelhado no orbital 3s, uma vez que sua configuração do estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Assim, C e Na são paramagnéticos.

A afirmativa IV é falsa uma vez que o Be, cuja configuração de valência é $2s^2$, está localizado à esquerda do N, cuja configuração de valência é $2s^2 2p^3$. Com uma blindagem menos eficiente contra uma carga nuclear efetiva maior, o átomo de N se contrai, apresentando um raio atômico menor do que o do Be.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

2ª QUESTÃO [1,0]:

Uma mistura de NaCl e KCl pesou 5,4892 g. A amostra foi dissolvida em água e reagida com um excesso de nitrato de prata em solução. O AgCl resultante pesou 12,7052 g. Qual foi a percentagem de NaCl na mistura?

As duas reações paralelas são



Neste caso, a conservação dos átomos de Cl requer que o número de mols de AgCl formado seja igual à soma do número de mols de NaCl e de KCl.

$$n(\text{AgCl}) = \frac{12,7052 \text{ g de AgCl}}{143,321 \text{ g AgCl/mol}} = 0,088649 \text{ mol} = n(\text{NaCl}) + n(\text{KCl})$$

Seja x = massa de NaCl e y a massa de KCl. Então,

$$\frac{x}{58,443 \text{ g/mol}} + \frac{y}{74,551 \text{ g/mol}} = 0,088649 \text{ mol} \quad (1)$$

A segunda equação para as massas desconhecidas é fornecida pelos dados;

$$x + y = 5,4892 \text{ g} \quad (2)$$

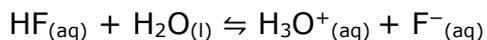
Eliminando-se y entre (1) e (2), e resolvendo para x , obtém-se $x = m(\text{NaCl}) = 4,0624 \text{ g}$. Então,

$$\% \text{ NaCl} = \frac{4,0624 \text{ g}}{5,4892 \text{ g}} (100\%) = 74,01 \% \text{ NaCl}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

3ª QUESTÃO [1,0]:

Considere a reação de equilíbrio mostrada abaixo.



O que acontecerá com a concentração de íons hidrônio (H_3O^+) no sistema se uma solução contendo íons hidróxido (OH^-) for adicionada?

Resposta e explicação:

A reação reversível entre ácido fluorídrico, HF, e água, H_2O , produzindo íon hidrônio, H_3O^+ , e fluoreto, F^- , é mostrada abaixo:



Quando íons hidróxido (OH^-) são adicionados à reação em equilíbrio, os íons hidrônio irão reagir com os íons hidróxido, deslocando a posição do equilíbrio conforme estabelecido pelo princípio de Le Chatelier. Assim, a concentração de íon hidrônio diminuirá.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

4ª QUESTÃO [1,0]:

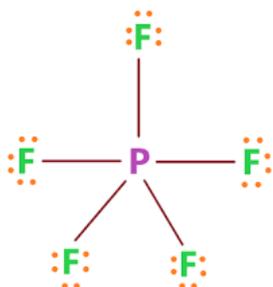
Marque a alternativa que completa a afirmação abaixo CORRETAMENTE.

De acordo com o modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, as geometrias moleculares do PF_5 , do IF_5 e do SF_6 são, respectivamente:

- (a) Bipiramidal trigonal, piramidal quadrada e octaédrica.
- (b) Piramidal quadrada, octaédrica e bipiramidal trigonal.
- (c) Octaédrica, piramidal quadrada e bipiramidal trigonal.
- (d) Bipiramidal trigonal, piramidal quadrada e bipiramidal pentagonal.
- (e) Piramidal quadrada, bipiramidal trigonal e bipiramidal pentagonal.

A alternativa correta é o item (a).

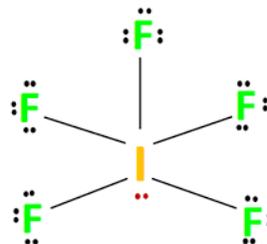
- O flúor tem 7 elétrons na sua camada de valência, enquanto o fósforo tem 5 elétrons, de modo que a estrutura de Lewis do PF_5 é representada por:



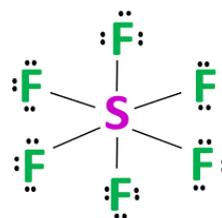
Como não há pares de elétrons isolados, a geometria que minimiza as repulsões é a bipirâmide trigonal.

- Já o iodo tem 7 elétrons em sua camada de valência, de modo que na estrutura de Lewis do IF_5 vemos que resta um par de elétrons isolados,

orientados na posição axial para minimizar a repulsão eletrônica. Assim, a geometria é piramidal quadrada.



- Por sua vez, o enxofre tem 6 elétrons na camada de valência, formando somente pares ligados com os elétrons do flúor, o que confere geometria octaédrica ao SF_6 .



CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

5ª QUESTÃO [1,0]:

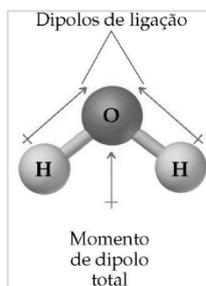
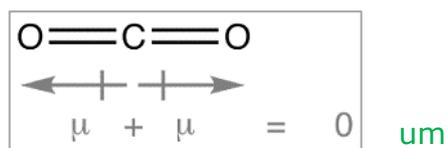
Embora tanto o CO_2 quanto a H_2O sejam moléculas triatômicas, a forma da molécula de H_2O é angular enquanto a do CO_2 é linear. Explique isso com base no momento de dipolo, μ (D).

Dados: Momentos de dipolo para CO_2 é igual a zero e para H_2O igual a 1,85 D.

Resposta:

No CO_2 , existem duas ligações $\text{C}=\text{O}$. Cada ligação $\text{C}=\text{O}$ é uma ligação polar.

O momento dipolar líquido da molécula de CO_2 é zero. Isso só é possível se o CO_2 for uma molécula linear ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Os dipolos de ligação de duas ligações $\text{C}=\text{O}$ cancelam o momento de dipolo (μ) do outro.



Considerando que, a molécula de H_2O tem um momento de dipolo líquido de 1,85 D. A estrutura angular para molécula de H_2O mostra que os dipolos de ligação $\text{H}-\text{O}$ não se cancelam.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

6ª QUESTÃO [1,0]:

O etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), a principal substância utilizada em anticongelantes, tem ponto de ebulição normal de $199\text{ }^\circ\text{C}$. Em contrapartida, o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) entra em ebulição em $78\text{ }^\circ\text{C}$. O 1,2-dimetoxietano ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) tem ponto de ebulição normal de $83\text{ }^\circ\text{C}$, e o metoxietano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$) tem ponto de ebulição normal de $11\text{ }^\circ\text{C}$.

- i) Explique, em termos de forças intermoleculares, por que a substituição de um hidrogênio por um grupo CH_3 geralmente resulta em um ponto de ebulição mais baixo.
 - ii) Quais são os fatores mais importantes responsáveis pela diferença de ponto de ebulição dos dois álcoois?
-

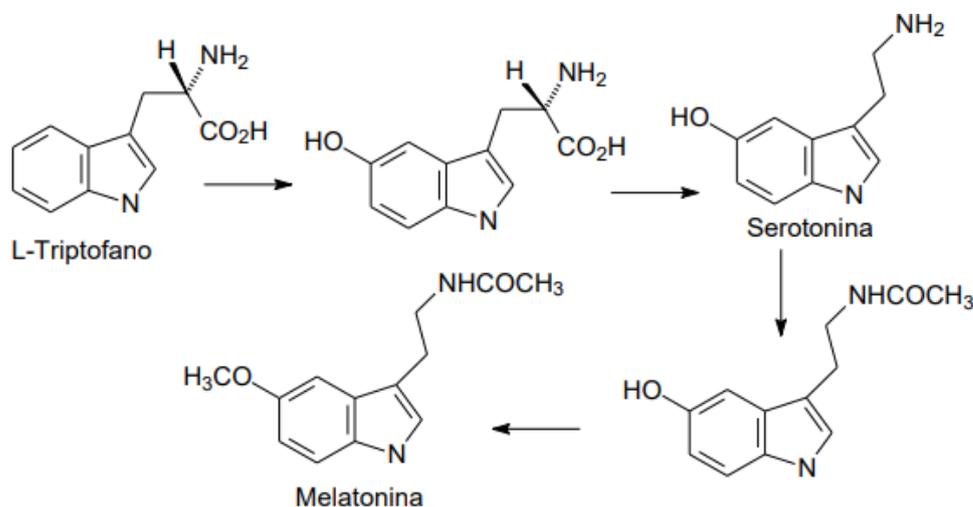
a) ao trocar o H pelo grupo CH_3 perde-se a ligação de hidrogênio e como consequência a força intermolecular diminui.

b) O etilenoglicol possui dois grupos OH que permitem a formação de ligação de hidrogênio, além disso ele possui maior massa molar o que contribui para o maior ponto de ebulição.

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

7ª QUESTÃO [1,0]:

A melatonina é uma substância conhecida popularmente como "hormônio do sono", e teve a sua comercialização liberada no Brasil somente em 2021. Esse hormônio é biossintetizado no nosso organismo a partir do L-triptofano, porém também pode ser obtido através da sequência reacional apresentada no esquema abaixo.



De acordo com as alternativas abaixo, forneça o somatório de pontos relacionados às afirmações que estão CORRETAS.

- O L-triptofano é uma molécula aquiral, que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda. **(02)**
- A configuração do centro estereogênico do L-triptofano é S. **(04)**
- A serotonina pode ser convertida à melatonina através de uma reação com anidrido acético e piridina, e O-metilação com iodeto de metila, ambas reações de substituição nucleofílica. **(08)**
- A reação de melatonina em meio aquoso fortemente básico fornece a serotonina. **(16)**
- O átomo de nitrogênio heterocíclico do L-triptofano apresenta maior caráter básico, sendo facilmente protonado em meio ácido. **(32)**

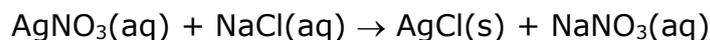
Resposta: 12 pontos

- Incorreta. O L-triptofano é uma molécula quiral. (02)
- Correta. (04)
- Correta. A primeira reação é uma reação de acetilação, portanto, uma reação de substituição nucleofílica à carbonila. A segunda reação é uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (SN2). (08)
- Incorreta. A reação em meio básico aquoso hidrolisa o grupo acetil, porém não reage com o grupo metoxila, já que éteres não reagem sob meio básico. (16)
- Incorreta. O átomo de nitrogênio heterocíclico do L-triptofano apresenta menor caráter básico, pois seu par de elétrons está totalmente conjugado, não sendo o nitrogênio do grupo amina mais básico e facilmente protonado em meio ácido. (32)

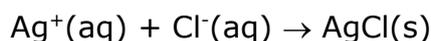
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

8ª QUESTÃO [1,0]:

Um precipitado de AgCl se forma quando soluções de AgNO₃ e NaCl são misturadas, de acordo com a reação global



e a reação iônica líquida



Quando 25,0 mL de uma solução 0,100 mol.L⁻¹ de AgNO₃ e 25,0 mL de uma solução 0,100 mol.L⁻¹ de AgCl são misturadas em um calorímetro a pressão constante, a temperatura da solução aumenta de 25,000 °C para 25,784 °C. Calcule a variação da entalpia molar da transformação, assumindo que: (1) a solução final tem volume de 50,0 mL e massa de 50,0 g; (2) o calor da reação é absorvido inteiramente pela água, não havendo perda para as paredes do calorímetro ou para a vizinhança; (3) a capacidade calorífica molar da água é 75,3 J mol⁻¹ K⁻¹ a 1 atm.

Observamos que há um aumento de 0,784 graus na temperatura da vizinhança, de modo que o processo é exotérmico. O calor absorvido pela água pode ser calculado por:

$$q_p = nC_p\Delta T = \left(50,0g \times \frac{1 \text{ mol}}{18,015g}\right) (75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(0,784K) = 163,85 \text{ J}$$

Sabendo que 0,00250 mol de Ag⁺ reagem com 0,00250 mol de Cl⁻, assumimos pela estequiometria da reação iônica que 0,00250 mol de AgCl são formados. Assim, para obtermos a variação na entalpia molar da substância formada e que o sinal do calor será negativo, por se tratar de uma transformação exotérmica, temos:

$$\Delta H = \frac{q_p}{n} = \frac{-163,85 \text{ J}}{0,00250 \text{ mol}} = -65.540 \text{ J mol}^{-1} = -65,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

9ª QUESTÃO [1,0]:

Considere um mol de um gás ideal, cujo estado inicial se encontra a uma temperatura de 300 K e 1 atm de pressão. Calcule o trabalho, o calor e as variações de energia interna, de entalpia e de entropia para quando este gás sofre uma expansão isotérmica reversível até que sua pressão caia a 0,5 atm. (Dados: $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Em uma expansão isotérmica reversível de um gás ideal, sabemos que $\Delta U = 0$ e, como $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$ para um gás ideal, temos que $\Delta H = 0$.

O trabalho em uma expansão isotérmica reversível de um gás ideal é dado por:

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Dos dados fornecidos, podemos calcular os volumes inicial e final usando a equação dos gases ideais $pV = nRT$:

$$V_i = \frac{nRT}{p_i} = \frac{(1\text{mol})(0,0821 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(300\text{K})}{1 \text{ atm}} = 24,63 \text{ L}$$

$$V_f = \frac{nRT}{p_f} = \frac{(1\text{mol})(0,0821 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(300\text{K})}{0,5 \text{ atm}} = 49,26 \text{ L}$$

Portanto,

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -(1\text{mol})(8,3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(300\text{K}) \ln\left(\frac{49,26}{24,63}\right) = -1,73 \text{ kJ}$$

Pela primeira lei da termodinâmica, $q = \Delta U - w$, portanto $q = -w = +1,73 \text{ kJ}$

Para a expansão isotérmica reversível de um gás ideal, como $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ e $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$ (pois $\Delta U = 0$), temos:

$$\Delta S = \frac{nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}{T} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = (1\text{mol})(8,3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \ln\left(\frac{49,26}{24,63}\right) = 5,76 \text{ JK}^{-1}$$

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

10ª QUESTÃO [1,0]:

O pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5 , se decompõe por uma reação de primeira ordem. Qual é a velocidade inicial de decomposição do N_2O_5 quando 3,45 g de N_2O_5 forem confinados num recipiente de 0,750 L e aquecidos a 65 °C? Para esta reação, a constante de velocidade é $5,2 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Sabendo que a reação é de primeira ordem, sua lei de velocidade é

$$v = k[N_2O_5]$$

Portanto, basta calcular a concentração inicial de N_2O_5 :

$$[N_2O_5] = \frac{n}{V} = \frac{m/MM}{V} = \frac{(3,45g)/(108,02 g/mol)}{(0,750 L)} = 0,0426 mol/L$$

E substituir na expressão da lei de velocidade para obter a velocidade inicial:

$$v_{inicial} = (5,2 \times 10^{-3} s^{-1})(0,0426 mol L^{-1})$$

$$v_{inicial} = 2,2 \times 10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}$$



TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

1	1,008*	2	18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
2	H	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000

Atenção: para saber como obter uma tabela periódica com muitas outras informações adicionais, acesse www.sbq.org.br/divulgacao

