

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;

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

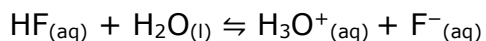
Eliminando-se y entre (1) e (2), e resolvendo para x , obtém-se $x = m(\text{NaCl}) = 4,0624 \text{ g}$. Então,

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

CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

3ª QUESTÃO [1,0]:

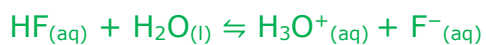
Considere a reação de equilíbrio mostrada abaixo.



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]:

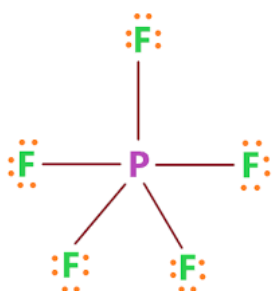
Marque a alternativa que completa a afirmação abaixo CORRETAMENTE.

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).

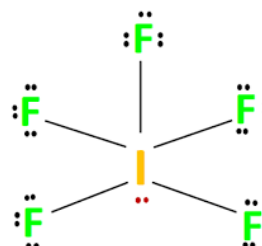
- O flúor tem 7 elétrons na sua camada de valência, enquanto o fósforo tem 5 elétrons, de modo que a estrutura de Lewis do PF_5 é representada por:



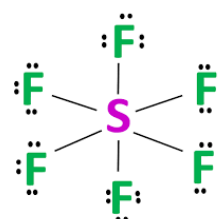
Como não há pares de elétrons isolados, a geometria que minimiza as repulsões é a bipirâmide trigonal.

- 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]:

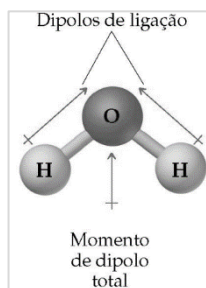
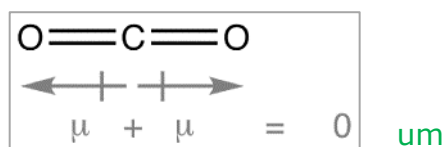
Embora tanto o CO_2 quanto a H_2O sejam moléculas triatômicas, a forma da molécula de H_2O é angular enquanto a do CO_2 é linear. Explique isso com base no momento de dipolo, μ (D).

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?
-

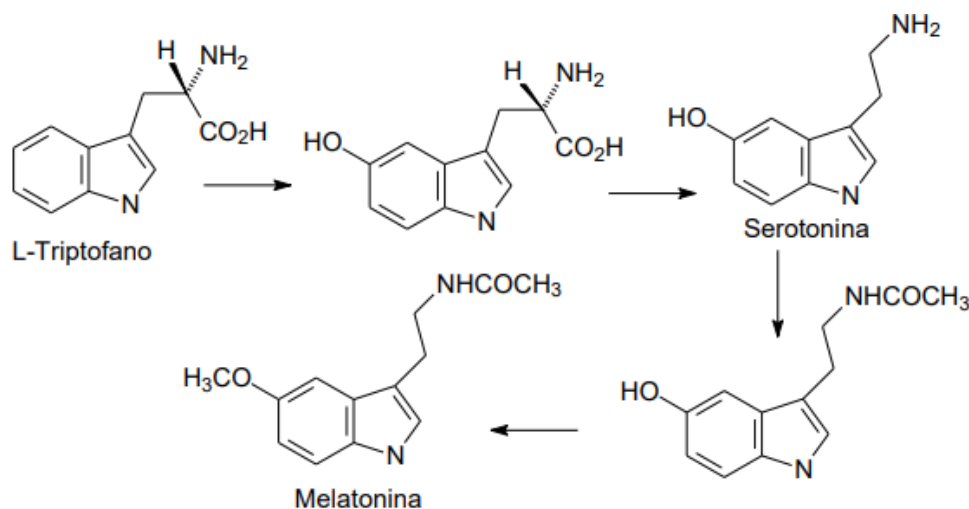
a) ao trocar o H pelo grupo CH_3 perde-se a ligação de hidrogênio e como consequência a força intermolecular diminui.

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)**

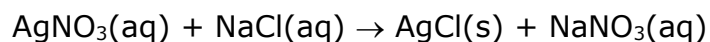
Resposta: 12 pontos

- 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 (S_N2). (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)

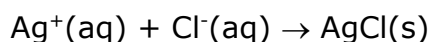
CÓDIGO DA INSCRIÇÃO: _____

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	39,098	20	40,078(4)	21	44,956	22	47,967	23	50,942	24	51,996	25	54,938	26	55,845(2)	27	58,933	28	58,933	29	63,546(3)	30	65,39(2)	31	69,723	32	72,630(6)	33	74,922	34	78,971(8)	35	79,904*	36	83,798(2)				
37	85,468	38	87,62	39	88,906	40	91,224(2)	41	92,906	42	95,95	43	44	101,07(2)	45	102,91	46	106,42	47	107,87	48	112,41	49	114,82	50	118,71	51	121,76	52	127,60(3)	53	126,90	54	131,29					
55	132,91	56	137,33	57	178,49	73	180,95	74	183,84	75	186,21	76	190,23(3)	77	192,22	78	195,08	79	196,97	80	200,59	81	204,38*	82	207,2*	83	208,98	84	85	86	87	88	89	90					
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				
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Be	B	C	N	O	F	Ne	
FRÂNCIO	RÁDIO	ACTÍNIOS	TÓRIO	PROTACTÍNIO	URÂNIO	NEPTÚNIO	PLUTÓNIO	AMÉRICIO	CÚRIO	BERKÉLIO	CALIFÓRNIO	EINSTEÍNIO	FÉRMIO	MENDELEÍVIO	NOBELÍO	LAURENCÍO	LANTÂNIO	CÉRIO	PRASEÓDÍMIO	NEODÍMIO	PROMÉCIO	SAMÁRIO	EUROPIO	GADOLÍNIO	TÉRBIO	DISPRÓSIO	HÓLMIO	ÉRBITO	TULÍO	ITERBÍO	LUTÉCIO	LÍTIIO	BÉRILO	BÓRIO	NÍTRÓGENIO	OXÍGENIO	FLUÓR	NEÓNIO	

Número atômico — **14** 28,085* — **Peso atômico padrão**# — **14** 28,085*

Peso atômico convencional, se com asterisco (mais detalhes: www.iupac.org)

† Inexistente, pois o elemento (e.g. **Ra** e **Cf**) carece de isótopos com uma distribuição isotópica característica em amostras terrestres naturais

Si — SILÍCIO

Zn - sólido Hg - líquido Ne - gás Cf - sintético

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



Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

www.sbq.org.br

copyright © 2022 SBQ

fone: (11) 3032-2299