

Prova de Seleção da Pós-Graduação em Química/UFPB – 2020.2 Para a Modalidade de Avaliação Remota

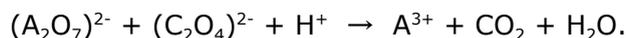
Instruções para a realização da prova:

1. **Início: 08h00.**
2. A prova escrita tem tempo total de **2 (duas) horas**, correspondendo ao tempo para resolução das questões e envio das respostas. Dentro deste tempo, caso ocorra algum problema de conexão, você pode retornar para a realização da prova, havendo um total de 3 tentativas. **Ressaltamos que a conexão de internet é de responsabilidade única e exclusiva do candidato.**
3. As questões objetivas deverão ser respondidas escolhendo uma única alternativa correta.
4. As questões numéricas deverão ser respondidas com o número de algarismos significativos ou de casas decimais indicado no enunciado.
5. Ao terminar de responder cada questão, clique no botão "Próxima página" para seguir para a questão seguinte.
6. Ao finalizar a prova, clique em "Finalizar tentativa".
7. Para concluir e enviar as respostas para a Comissão de Avaliação, clique em "Enviar tudo e terminar".

PARTE 1: Estequiometria e Reações Químicas

01. Cálculo Estequiométrico [Questão Múltipla Escolha]

A seguinte reação (hipotética) ocorre em meio ácido e se apresenta não-balanceada:



A respeito da soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros da reação balanceada, marque a opção correta:

Escolha uma:

- a. 11.
- b. 22.
- c. 33.**
- d. 44.
- e. 55.

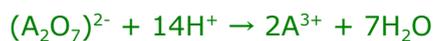


Varição do NOX **6+** **3+** **3+** **4+**

Balanceando os átomos de oxigênio:



Balanceando átomos de hidrogênio:



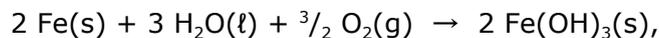
Semi-reações:



Resposta: $1 + 3 + 14 + 2 + 6 + 7 = 33$

02. Cálculo Estequiométrico [Questão Múltipla Escolha]

Em um recipiente fechado hermeticamente, foram colocados 100 g de ferro, 100 g de água e 100 g de oxigênio. Supondo que ocorra a seguinte reação:



e que a mesma prossiga até o consumo completo do reagente limitante, determine qual(is) espécie(s) irá(ão) sobrar.

Dados: $M_{\text{H}} = 1,00794 \text{ g/mol}$; $M_{\text{O}} = 15,9994$; $M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$.

Escolha uma:

- a. Apenas H_2O .
- b. Fe e O_2 .
- c. H_2O e O_2 .**
- d. Apenas Fe.
- e. Fe e H_2O .

Cálculo das massas molares: $\text{H}_2\text{O} \approx 18 \text{ g/mol}$; $\text{O}_2 \approx 32 \text{ g/mol}$

Equação se encontra balanceada e estabelece a relação molar:



Na reação temos: 1,8 mol de Fe; 5,6 mol de H_2O e 3,1 mol de O_2

Estão em excesso:



$$1,8 - x$$

$x = 2,7 \Rightarrow$ sobram então 0,3 mol de H_2O após o consumo do reagente limitante.



$$1,8 - y$$

$y = 1,35$ mol de O_2 são consumidos e sobram 0,15.

Portanto, após o consumo do reagente limitante sobram as espécies H_2O e O_2 .

03. Cálculo Estequiométrico [Questão Numérica]

Industrialmente, a hidrólise de resíduos celulósicos, visando à obtenção de açúcares, é realizada pela ação do ácido sulfúrico, em temperatura e pressão elevadas. Após a hidrólise, a solução apresenta concentração de ácido sulfúrico igual a 49,0 g/L. Para facilitar a purificação dos açúcares, a solução deve ser neutralizada à temperatura de 50 °C. Considere que as seguintes substâncias foram disponibilizadas para a neutralização: óxido de cálcio (cal virgem), solução aquosa de hidróxido de sódio 0,50 mol/L e solução aquosa de hidróxido de amônio 0,50 mol/L. Calcule a quantidade (em número de mols) de hidróxido de amônio necessária para a neutralização completa do ácido sulfúrico presente em 20 litros de solução hidrolisada. Expresse sua resposta com um número inteiro mais próximo (sem as unidades).

Dados:

$M_H = 1,00794$ g/mol; $M_N = 14,0067$ g/mol; $M_O = 15,9994$ g/mol; $M_{Na} = 22,9898$ g/mol;

$M_S = 32,065$ g/mol; $M_{Ca} = 40,078$ g/mol.

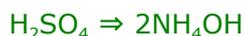
Resposta: 20.

Equação reacional balanceada:



20 L da solução resultante de H_2SO_4 com concentração 49,0 g/L contém 950 g de H_2SO_4 .

Relação estequiométrica:



98,1 g - 70,1 g

950 g - x

x = 700,3 g de NH_4OH

Em número de mol:

$700,3 \text{ g} / 35,0458 \text{ g} = 19,8924 \Rightarrow 20$

PARTE 2: Equilíbrio Químico

04. Equilíbrio Químico [Questão Numérica]

Uma solução tampão X foi preparada com ácido acético 0,10 mol/L e acetato de sódio 0,10 mol/L. Calcule o pH quando 1,0 mL de uma solução de NaOH 5,0 mol/L é adicionado a 1,0 mL da solução X. Expresse sua resposta com 2 algarismos significativos.

Dado: $pK_a = 4,76$.

Resposta: 4,8.

Em 1,0 mL de solução de NaOH tem-se 0,005 mol de NaOH (OH^-)

Na solução X, a adição de 0,005 mol de OH^- irá diminuir a concentração de ácido acético (CH_3COOH) em 0,005 mol/L e irá aumentar a concentração de acetato (CH_3COO^-) em 0,005 mol/L.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 - 0,005 = 0,095 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 + 0,005 = 0,105 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log (0,105/0,095)$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log 1,1$$

$$\text{pH} = 4,76 + 0,04$$

$$\text{pH} = 4,80$$

05. Equilíbrio Químico [Questão Múltipla Escolha]

Um estudante de Química recebe a tarefa de preparar uma solução tampão e para isto dispõe das seguintes soluções:

- Solução aquosa de CH_3COONa a 0,10 mol/L.
- Solução aquosa de HCl a 0,10 mol/L.
- Solução aquosa de NaClO a 0,10 mol/L.
- Solução aquosa de HCN a 0,10 mol/L.
- Solução aquosa de NaCN a 0,10 mol/L.

Assinale a opção que indica a escolha correta na execução da tarefa:

Escolha uma:

- a. Soluções de HCl e CH_3COONa .
- b. Soluções de HCl e NaCN .
- c. Soluções de HCN e CH_3COONa .
- d. Soluções de HCN e NaCN .**
- e. Soluções de HCl e NaClO .

Conceito de sistema tampão: ácido fraco/base conjugada.

PARTE 3: Estrutura Atômica

06. Estrutura Atômica [Questão Múltipla Escolha]

O estudo da estrutura atômico-molecular permite a compreensão dos fenômenos em escala microscópica, assim como a racionalização das reações químicas em termos das propriedades dos átomos e moléculas. O advento da Mecânica Quântica no início do século XX consolidou as bases da atomística moderna, fundamentada principalmente na quantização de energia proposta por Max Planck. Com base na quantização de energia e na teoria atômica moderna, considere as afirmações abaixo:

- I. O último elétron de um átomo tem o seguinte conjunto de números quânticos (2, 1, -1, -1/2). Assumindo que o primeiro elétron de cada orbital tem spin positivo, esse átomo apresenta seis elétrons na última camada, e é diamagnético.

Errada: Para o conjunto de números quânticos do último elétron (2, 1, -1, -1/2), temos que a distribuição eletrônica do elemento é $1s^2 2s^2 2p^4$. Portanto, este átomo apresenta seis elétrons na última camada, com dois elétrons desemparelhados, sendo paramagnético.

- II. A energia cinética dos elétrons ejetados durante o efeito fotoelétrico é dependente da função trabalho e varia linearmente com a frequência do fóton incidente. Contudo, observa-se que o aumento do número de fótons incidentes por segundo não altera a energia cinética dos elétrons ejetados.

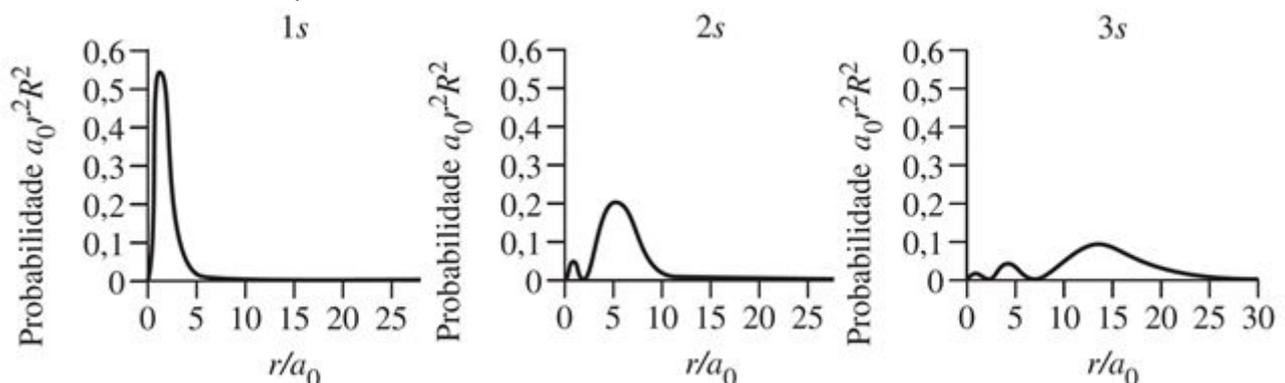
Correta: Segundo a equação do efeito fotoelétrico temos: $E_f = E_c + w$, onde E_f é a energia do fóton incidente, E_c é a energia cinética dos elétrons ejetados e w é a função trabalho. Considerando a energia do fóton dada pela equação de Planck ($E_f = nhf$), temos uma dependência linear da energia dos elétrons com a frequência do fóton incidente. Não observa-se portanto relação de E_c com a frequência de incidência dos fótons.

- III. Considerando as funções de onda hidrogenóides abaixo, pode-se afirmar que tanto o orbital 1s quanto o 2s apresentam um nó radial.

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$
$$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

Errada: Observando a função de onda hidrogenóide 1s, esta é constituída por um produto de constantes e uma função exponencial e portanto, não apresentando valor nulo para nenhum valor de "r".

- IV. Observando os gráficos de probabilidade radial abaixo, confirma-se que o subnível 3s apresenta maior energia comparativamente aos níveis 1s e 2s. Isto se deve ao fato da distribuição radial do nível 3s apresentar um máximo de probabilidade localizado a uma distância mais próxima do núcleo.



Errada: Observando o gráfico de probabilidade radial da função de onda 3s, este apresenta o máximo de probabilidade mais distante do núcleo quando comparado com as funções 1s e 2s.

- V. Os orbitais atômicos hidrogenóides são o produto de uma função dependente apenas da distância (r) e de outra apenas com dependência angular (θ, φ). O valor da função está relacionado com densidade de probabilidade dos elétrons.

Correta: Os orbitais atômicos hidrogenóides são dados por:

$$\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

onde $R(r)$ é a função de onda radial e $Y(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

Sobre as afirmações acima, pode-se dizer que:

Escolha uma:

- a. Apenas a afirmativa II é verdadeira.
- b. Apenas as afirmativas I, III e V são verdadeiras.
- c. Apenas a afirmativa I é verdadeira.
- d. Todas alternativas são verdadeiras.
- e. Apenas as afirmativas II e V estão corretas.**

PARTE 4: Ligação Química

07. Ligação Iônica [Questão Múltipla Escolha]

Compostos iônicos são bastante abundantes na natureza. Estes sólidos cristalinos são constituídos de íons que se ligam a partir de fortes interações eletrostáticas. A energia potencial resultante do somatório das interações eletrostáticas na rede cristalina é a principal força motriz para formação destes compostos. Considerando a natureza e propriedades dos compostos iônicos, têm-se as seguintes afirmações:

- I. Embora seja constituído por um metal e um ametal, o brometo de alumínio apresenta ligação química com alto caráter covalente, devido ao alto poder polarizante do íon alumínio e pelo fato dos íons brometo serem altamente polarizáveis.
Correta: A ligação Al-Br apresenta alto caráter covalente, uma vez que o íon Al^{3+} apresenta uma alta relação carga/raio, e o íon Br^- tem alta polarizabilidade.
- II. A energia de rede dos cristais iônicos reflete a intensidade da interação dos íons e depende da carga das espécies, dos raios iônicos, mas não do arranjo dos íons na rede cristalina (estrutura cristalina).
Errada: A energia de rede é proporcional à constante de Madelung, que por sua vez tem dependência com a estrutura cristalina do composto iônico.
- III. As energias de rede para os fluoretos de lítio, sódio e potássio são respectivamente 1.030 kJ/mol, 910 kJ/mol e 808 kJ/mol. Estes valores influenciam na solubilidade desses sais, uma vez que a maior interação entre os íons na rede cristalina requer uma barreira energética maior durante o processo de solvatação dos íons.
Correta: Uma maior energia de rede implica em uma interação mais intensa entre os íons na rede cristalina. Dessa maneira, um valor maior de energia de rede significa uma menor solubilidade dos íons.
- IV. O par iônico $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ é isoeletrônico entre si, assim como os ânions O^{2-} e F^- . Embora os compostos MgO e NaF apresentem a mesma estrutura cristalina e os respectivos ânions tenham raio iônico similares, o MgO deve apresentar uma interação menos intensa entre os íons. Isto deve-se às cargas dos íons e ao maior raio iônico do íon magnésio comparativamente aos íons sódio.
Errada: O MgO apresenta uma maior interação iônica em comparação ao NaF, uma vez que os raios iônicos dos ânions são similares e o íon magnésio apresenta menor raio iônico do que o íon sódio.
- V. Os íons berílio divalente apresentam um poder de polarização mais baixo do que íons magnésio divalente, portanto, o BeO apresenta uma ligação química com menor grau de covalência quando comparado com o óxido de magnésio. Isto deve-se ao fato dos íons Be^{2+} terem uma alta relação carga/raio.
Errada: Devido a alta relação carga/raio dos íons Be^{2+} , suas ligações apresentam alto teor de covalência.

Sobre as afirmações acima, pode-se dizer que:

a. Apenas I e III são verdadeiras.

b. Apenas III, IV e V são verdadeiras.

c. Apenas I, II e III são verdadeiras.

d. Apenas II, III, V e VI são falsas.

e. Apenas I e II são verdadeiras.

08. Ligação Covalente e Geometria Molecular

Sobre as ligações covalentes e geometria molecular, indique a proposição verdadeira:

Escolha uma:

- a. A amônia e a água têm geometrias piramidal e angular, respectivamente, com arranjos eletrônicos tetraédricos. Contudo, o ângulo de ligação entre os átomos de hidrogênio da molécula de água é maior, uma vez esta possui menos pares de elétrons livres (não-ligantes) que proporcionam uma maior repulsão.

Errada: O ângulo de ligação na molécula de água ($104,5^\circ$) é menor que os encontrados na molécula de amônia (107°)

- b. O hexacloreto de enxofre idealmente apresenta uma geometria bipirâmide de base quadrada e 17 elétrons não-ligantes, enquanto o tetracloreto de enxofre apresenta idealmente uma geometria tetraédrica.

Errada: O hexacloreto de enxofre apresenta um total de 18 pares de elétrons não-ligantes localizados nos átomos de cloro. O tetracloreto de enxofre apresenta geometria tipo gangorra

- c. No modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, os ângulos de ligação são influenciados pelas repulsões dos elétrons presentes na molécula. Neste caso deve-se considerar não só os elétrons participantes das ligações, mas também os pares de elétrons livres que não estão efetivamente participando das ligações químicas.**

Correta: Para determinação da geometria molecular, deve-se considerar os elétrons ligantes e não-ligantes presentes na molécula

- d. Compostos como BF_3 e o BH_3 têm um caráter base de Lewis, devido à hibridização sp^2 do átomo de boro e conseqüentemente apresentam um orbital "p" não hibridizado que pode doar elétrons.

Errada: Os compostos citados são ácidos de Lewis, devido ao orbital "p" vazio não hibridizado que pode receber elétrons.

- e. Para as ligações H-Cl , H-Br e H-I , as entalpias médias de ligação são 431 kJ/mol, 366 kJ/mol e 299 kJ/mol, respectivamente. Dentre outros fatores, a diminuição do raio iônico dos halogênios contribui para diminuição das energias de ligação, refletindo-se diretamente na constante de acidez destas moléculas.

Errada: A diminuição do raio atômico dos halogênio leva a um aumento da energia de ligação.

09. Ligação de Valência e Orbital Molecular

A Teoria da Ligação de Valência e a Teoria dos Orbitais Moleculares apresentam uma abordagem mais profunda da formação da ligação covalente, em contrapartida à visão simplista da ligação química proposta inicialmente por G. N. Lewis. Assinale a alternativa verdadeira:

Escolha uma:

a. Segundo a teoria dos orbitais moleculares, a distribuição eletrônica da camada de valência das moléculas C_2 e N_2 são respectivamente $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2$ e $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2$.

Errada: A distribuição eletrônica de valência do gás nitrogênio é: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2p})^2$

b. As ligações σ apresentam menor energia que as ligações π , uma vez que a sobreposição dos orbitais é menos efetiva nestas ligações.

Errada: Ligações sigma apresentam maiores valores de energia devido a sobreposição mais efetiva dos orbitais que se dá ao longo do eixo internuclear.

c. As ligações químicas dos compostos tetrafluoreto de enxofre e hexafluoreto de enxofre podem ser descritas através da hibridização de orbitais do enxofre. Neste caso, as hibridizações são sp^3d^2 e sp^3d , respectivamente.

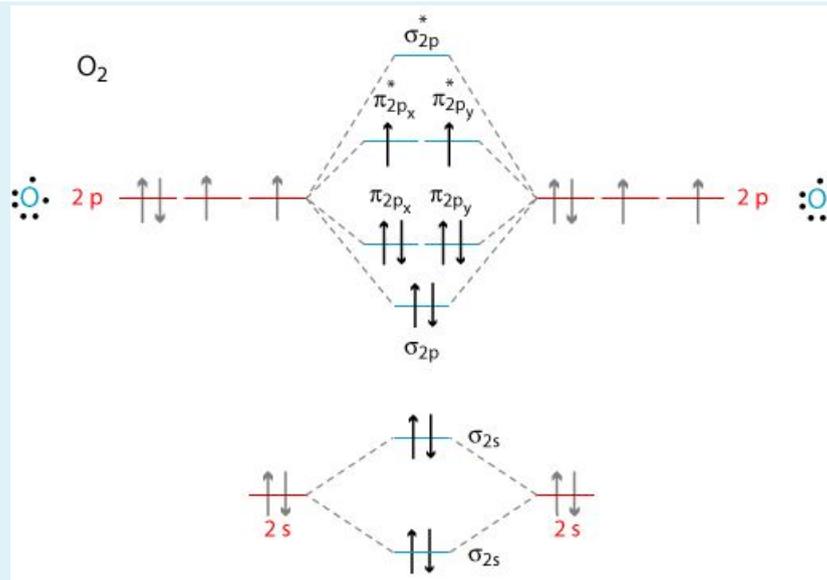
Errada: As hibridizações do SF_4 e SF_6 são respectivamente sp^3d e sp^3d^2

d. As ligações no tetracloreto de fósforo podem ser descritas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^3 do átomo central de fósforo com os orbitais p do cloro. Entretanto, no pentacloreto de fósforo as ligações σ são formadas por orbitais híbridos sp^3d_2 , com dois pares de elétrons livres.

Errada: As hibridizações do PCl_3 e PCl_5 são respectivamente sp^3 e sp^3d .

e. A molécula de O_2 apresenta ordem de ligação maior que o íon molecular O_2^{2-} . O ganho de dois elétrons faz com que essas espécies tenham comportamentos magnéticos distintos, uma vez que o gás oxigênio é paramagnético e o íon peróxido é diamagnético.

Correta: Diagrama de orbitais moleculares da camada de valência do O_2 é dado por:



Dessa maneira, a presença de dois elétrons desemparelhados nos orbitais pi anti-ligantes faz com que esta espécie seja paramagnética. Por outro lado, o ganho de dois elétrons para formação do íon peróxido faz com que todos os elétrons fiquem emparelhados, gerando uma espécie diamagnética. O gás oxigênio também apresenta um número menor de elétrons nos orbitais antiligantes, o que eleva a ordem de ligação, quando comparado ao O_2^{2-} .

10. Forças Intermoleculares

As forças intermoleculares dependem da natureza dos átomos e da ligação química entre eles e influenciam diversas propriedades, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição, densidade, solubilidade e viscosidade. Sobre as forças intermoleculares, observe as afirmações abaixo:

- I. Moléculas diatômicas homonucleares dos halogênios apresentam aumento do ponto de ebulição relacionado com o aumento da polarizabilidade da molécula, uma vez que apresentam interações intermoleculares do tipo interações de London. O mesmo ocorre com o ponto de ebulição dos gases nobres.
Correta: As moléculas citadas são apolares e portanto interagem através de forças dipolo induzido, sendo estas dependentes da polarizabilidade.
- II. As ligações de hidrogênio são forças intermoleculares intensas e que influenciam diversas propriedades dos líquidos, incluindo a viscosidade. Dessa maneira, é possível justificar a menor viscosidade do etanol ($1,20 \times 10^{-4}$ Ns/m²), quando comparado ao 1,2,3-propanotriol (1,49 Ns/m²), devido a este último poder formar um número maior de ligações de hidrogênio intermolecular.
Correta: A molécula do 1,2,3-propanotriol apresenta um número maior de grupos hidroxila em sua estrutura, podendo assim realizar um número mais elevado de ligações de hidrogênio intermoleculares. Isto justifica sua maior viscosidade quando comparado ao etanol.
- III. Soluções aquosas de MgS e Na₂S apresentam interações íon-dipolo com diferentes intensidades com relação aos cátions. Isto se deve a dependência desta interação com o raio e a carga dos íons, impactando nas propriedades físico-químicas destas soluções, como a mobilidade iônica e a condutividade molar.
Correta: Os íons magnésio apresentam menor raio iônico e maior carga, se comparado aos íons sódio. Assim, estes íons apresentaram uma interação íon-dipolo mais intensa com as moléculas de água em solução.
- IV. Os anidridos sulfuroso e sulfúrico apresentam ligações apolares devido a baixa diferença de eletronegatividade entre os elementos que constituem suas ligações. Entretanto, o anidrido sulfuroso é uma molécula apolar, em contrapartida ao anidrido sulfúrico é polar devido a sua geometria trigonal plana e por consequência um vetor momento dipolo resultante diferente de zero.
Errada: O SO₂ (geometria angular) e o SO₃ (geometria trigonal plana) apresentam ligações polares, visto que o oxigênio apresenta uma elevada eletronegatividade.
- V. Moléculas diatômicas homonucleares sempre serão polares, e, portanto, as únicas interações presentes entre estas moléculas são tipo dipolo-dipolo permanente.
Errada: Moléculas diatômicas homonucleares sempre são apolares, pois não há diferença de eletronegatividade entre os elementos que constituem as suas ligações.

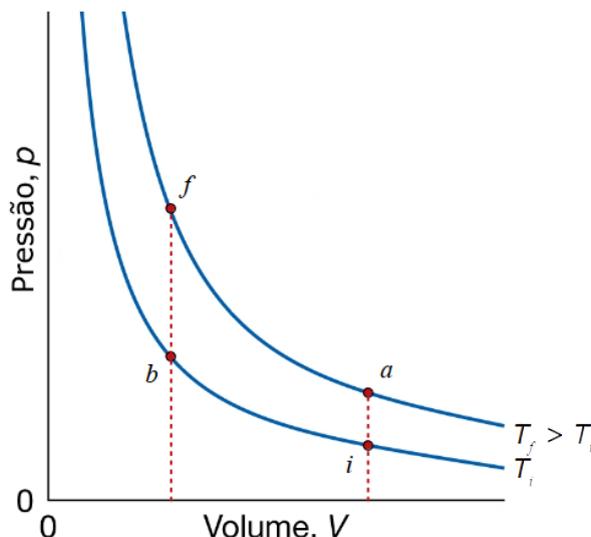
Sobre as afirmações acima, pode-se dizer que:

- a. Apenas I e IV são verdadeiras.
b. Todas as afirmações são verdadeiras.
c. Apenas I, II e III são verdadeiras.
d. Apenas I e II são verdadeiras.
e. Apenas III, IV e V são verdadeiras.

PARTE 5: Leis da Termodinâmica

11. Termodinâmica: 1ª Lei da Termodinâmica [Questão Múltipla Escolha]

Considere as transformações, sofridas por um gás ideal, entre os estados inicial (i) e final (f), descritas pela figura abaixo:



Assuma que a capacidade calorífica molar a volume constante ($C_{V,m}$) não dependa da temperatura no intervalo considerado. As etapas $i \rightarrow a$ e $b \rightarrow f$ correspondem a processos isocóricos, e as etapas $a \rightarrow f$ e $i \rightarrow b$ correspondem a processos isotérmicos reversíveis. Para estas transformações, determine qual das seguintes afirmações é verdadeira:

Escolha uma:

- a. **A quantidade de calor q absorvido pelo sistema nas transformações isocóricas são iguais, enquanto o trabalho de compressão isotérmico reversível w realizado sobre o sistema sob T_f é maior que na transformação sob T_i ($< T_f$). No entanto, a variação da energia interna é independente do caminho da transformação.**

Correta: Isto ocorre porque toda variação da energia interna do gás ideal ocorre na etapa isocórica ($i \rightarrow a$ ou $b \rightarrow f$): as contribuições de calor são determinadas a partir da capacidade calorífica $C_{V,m}$ e da variação da temperatura (que são as mesmas nas duas transformações mencionadas) e a energia interna do gás ideal é constante ao longo da transformação isotérmica reversível (neste trecho a contribuição positiva do trabalho de compressão é compensada pela perda de calor para as vizinhanças). Além disso, a energia interna é função de estado, de modo que sua variação não depende do caminho da transformação (enquanto calor e trabalho não são, de modo que as suas contribuições ao longo dos diferentes caminhos podem ser diferentes).

- b. Calor e trabalho não são funções de estado, de modo que tanto os calores quanto os trabalhos são necessariamente diferentes em cada transformação. Como consequência, a variação da energia interna do gás ideal ao longo do caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$ é diferente da observada ao longo de $i \rightarrow b \rightarrow f$.

Errada: Embora calor e trabalho não sejam funções de estado, as contribuições por diferentes caminhos não são necessariamente diferentes. Além disso, energia interna é função de estado, de modo que sua variação não deve depender do caminho da transformação.

- c. Calor e trabalho são funções de estado, de modo que as quantidades trocadas entre o sistema e sua vizinhança não dependem do caminho da transformação, ou seja, tanto as contribuições de calor quanto as de trabalho são iguais ao longo das duas transformações, levando a mesma variação de energia interna ao longo dos caminhos $i \rightarrow a \rightarrow f$ e $i \rightarrow b \rightarrow f$.

Errada: Calor e trabalho não são funções de estado.

- d. Calor e trabalho não são funções de estado, de modo que tanto os calores quanto os trabalhos são necessariamente diferentes em cada transformação. Apesar disso, a

variação da energia interna do gás ideal ao longo do caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$ é a mesma que a observada ao longo da transformação $i \rightarrow b \rightarrow f$.

Errada: Embora calor e trabalho não sejam funções de estado, as contribuições por diferentes caminhos não são necessariamente diferentes. No exemplo em questão as contribuições de calor são iguais, embora as de trabalho sejam diferentes.

- e. A quantidade de calor q absorvido pelo sistema nas transformações isocóricas são iguais, assim como o trabalho de compressão isotérmico reversível w realizado sobre o sistema nas transformações isotérmicas, pois o trabalho só depende das razões dos volumes inicial e final de cada transformação. Como consequência, a variação da energia interna do gás ideal ao longo do caminho $i \rightarrow a \rightarrow f$ é a mesma que a observada em $i \rightarrow b \rightarrow f$.

Errada: Embora as contribuições de calor sejam iguais, pois são determinadas a partir da capacidade calorífica $C_{v,m}$ e da variação da temperatura (que são as mesmas nas duas transformações mencionadas), as contribuições de trabalho não são iguais, pois dependem tanto das razões dos volumes final e inicial para cada transformação quanto da temperatura em que ocorrem.

- **Justificativa (Única):** Isto ocorre porque toda variação da energia interna do gás ideal ocorre na etapa isocórica ($i \rightarrow a$ ou $b \rightarrow f$): a energia interna do gás ideal é constante ao longo da transformação isotérmica reversível; além disso, a energia interna é função de estado (de modo que sua variação não depende do caminho da transformação), enquanto calor e trabalho não são (de modo que as suas contribuições ao longo dos diferentes caminhos podem ser diferentes).

12. Termodinâmica: 2ª Lei da Termodinâmica [Questão Múltipla Escolha]

Para a reação (hipotética): $A_2(g) + 3 B_2(g) \rightarrow 2 AB_3(g)$, as seguintes quantidades termodinâmicas foram obtidas, a 25 °C:

$$\Delta H_{r,m}^0 = -64,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$
$$\Delta S_{r,m}^0 = -312,51 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

A partir destes dados, considere as seguintes afirmações:

Escolha uma:

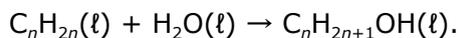
- Como a variação de entropia desta reação é negativa, esta reação não é espontânea, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica.
- Não é possível fazer afirmações sobre a espontaneidade desta reação pois só dispomos de informações sobre o sistema.
- A energia livre de Gibbs é dada por: $\Delta G_{r,m}^0 = \Delta H_{r,m}^0 - T\Delta S_{r,m}^0$, de modo que, para esta reação:
 $\Delta G_{r,m}^0 = -64,11 - (25)(-312,51) = +7.749 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Conclui-se que esta reação não é espontânea, pois $\Delta G_{r,m}^0 > 0$.
- O cálculo da energia livre $\Delta G_{r,m}^0$, realizado unicamente a partir das propriedades do sistema $\Delta H_{r,m}^0$ e $\Delta S_{r,m}^0$, é equivalente ao cálculo da entropia total, o que possibilita concluir, com segurança, sobre a espontaneidade de uma transformação. Para o sistema considerado, o sinal do ΔS_{total} é positivo, e a reação é espontânea.
- Por se tratar de uma reação exotérmica, esta reação é espontânea.

QUESTÃO ANULADA.

Nota: Os dados fornecidos estão incorretos devido a um erro de digitação. Por esta razão a questão foi ANULADA.

13. Termodinâmica: Combinação da 1ª e 2ª Lei [Questão Numérica]

Álcoois podem ser obtidos a partir de reações de hidratação de alcenos. Considere a reação (hipotética):



Determine a ordem de grandeza da constante de equilíbrio para a reação a 25 °C a partir dos dados fornecidos abaixo.

Dados: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

| | $\Delta H_f^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $S_m^0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------|--|---|
| $C_nH_{2n}(\ell)$ | +152,3 | 235,6 |
| $H_2O(\ell)$ | -285,83 | 69,9 |
| $C_nH_{2n+1}OH(\ell)$ | -178,7 | 260,7 |

O cálculo da constante de equilíbrio é realizado a partir da determinação da energia livre da reação, o que depende do cálculo da entalpia e entropia da reação. Sob 25 °C:

$$\Delta H_r = \sum_i \nu_i \Delta H_f^{(i)} (\text{Prod.}) - \sum_i \nu_i \Delta H_f^{(i)} (\text{Reag.})$$

$$\Delta H_r = \Delta H_f(C_nH_{2n+1}OH(\ell)) - \Delta H_f(C_nH_{2n}(\ell)) - \Delta H_f(H_2O(\ell))$$

$$\Delta H_r = [-178,7 - (+152,3) - (-285,83)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}. \quad (1^\circ)$$

$$\Delta S_r = \sum_i \nu_i S_m^{(i)} (\text{Prod.}) - \sum_i \nu_i S_m^{(i)} (\text{Reag.})$$

$$\Delta S_r = S_m(C_nH_{2n+1}OH(\ell)) - S_m(C_nH_{2n}(\ell)) - S_m(H_2O(\ell))$$

$$\Delta S_r = [260,7 - (235,6) - (69,9)] \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} = -44,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (2^\circ)$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$\Delta G_r = (-45,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (298 \text{ K})(-44,8 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -31,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}. \quad (3^\circ)$$

Portanto:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}} = \exp\left[\frac{-(-31,8 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})}{(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}\right] \Rightarrow K = 3,5 \times 10^5. \quad (4^\circ)$$

Resposta: 5.

PARTE 6: Cinética Química

14. Cinética Química: Leis de Velocidade [Questão Múltipla Escolha]

Determine qual das afirmações a seguir está totalmente correta:

Escolha uma:

a. Um catalisador diminui a energia de ativação de uma reação, deslocando o equilíbrio químico na direção dos produtos.

Errada: Embora o catalisador diminua a energia de ativação, aumentando a velocidade da reação, a sua presença não perturba os estados inicial e final, não tendo efeito sobre o equilíbrio químico.

b. A constante de equilíbrio, uma grandeza termodinâmica, está relacionada às constantes de velocidade das reações direta e inversa. Como consequência, há uma relação direta entre a termodinâmica e a cinética de uma reação: quanto mais negativa a sua variação de energia livre, maior a sua velocidade.

Errada: Embora a constante de equilíbrio esteja relacionada às constantes de velocidade direta e inversa, não há uma relação direta entre a cinética de uma reação e a sua velocidade, de modo que uma reação espontânea pode ser rápida ou lenta.

c. Dadas duas reações de primeira ordem que possuem constantes de velocidade que satisfazem a relação $k_1 > k_2$, em uma certa temperatura T , pode-se afirmar que a velocidade da reação 1 será sempre maior que a velocidade da reação 2, na mesma temperatura.

Errada: Exceto para reações de ordem zero, a velocidade de uma reação depende tanto das constantes de velocidade quanto das concentrações dos reagentes.

d. A análise de dados experimentais utilizando uma lei de velocidade integrada apropriada possibilita identificar a ordem da reação, bem como determinar a constante de velocidade. Uma vez determinadas a ordem da reação e a constante de velocidade, pode-se prever a composição de um sistema reacional em função do tempo.

Correta: Os dados experimentais utilizados para testar a validade de uma lei de velocidade integrada. Quando os dados experimentais se ajustam a uma determinada lei, confirma-se a ordem da reação. A partir da expressão da lei os dados experimentais podem agora ser utilizados para calcular a constante de velocidade da reação. Uma vez determinados os termos cinéticos (ordem da reação e constante de velocidade) pode-se prever a composição da mistura reacional.

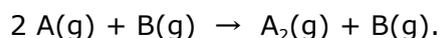
e. O tempo de meia-vida de um reagente corresponde ao tempo que leva para a sua concentração diminuir à metade do seu valor inicial. Este tempo é uma constante característica de todas as reações químicas, independente da concentração inicial.

Errada: Embora o tempo de meia-vida seja o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua à metade do seu valor inicial, somente em reações de primeira ordem este tempo é uma constante característica independente da concentração inicial do reagente.

- **Justificativa (Única):** Um catalisador diminui a energia de ativação, aumentando a velocidade da reação, mas não perturba o equilíbrio da reação. Analogamente, embora a constante de equilíbrio esteja relacionada às constantes de velocidade direta e inversa, não existe uma relação direta entre a cinética e a termodinâmica de uma reação, de modo que uma reação espontânea pode ser rápida ou lenta. Exceto para reações de ordem zero as velocidades das reações dependem de sua constante de velocidade e das concentrações dos reagentes. O tempo de meia-vida é uma constante característica da reação, independente da concentração inicial do reagente, apenas no caso de reações de ordem zero. A identificação da lei de velocidade integrada apropriada possibilita caracterizar a ordem da reação, identificar a constante de velocidade e prever a composição da mistura reacional em função do tempo.

15. Cinética Química : Determinação da Lei de Velocidade [Questão Numérica]

Os dados a abaixo foram obtidos para a seguinte reação (hipotética):



| Exp. | $[A]_0/10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $[B]_0/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $v_0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
|------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 1,0 | 1,0 | $8,71 \times 10^{-4}$ |
| 2 | 1,5 | 1,0 | $1,96 \times 10^{-3}$ |
| 3 | 1,5 | 5,0 | $0,98 \times 10^{-2}$ |

Nota: indique a resposta apenas como um número, inteiro ou semi-inteiro, sem indicação da ordem. Exs.: ordem $1/2 \rightarrow 0,5$; primeira ordem $\rightarrow 1$ [e não 1^a ou 1^a ordem].

Para uma lei de velocidade na forma: $v = k[A]^m[B]^n$, tem-se, com $[B]$ constante (experimentos 1 e 2):

$$v_1 = k[A]_1^m[B]_a^n, v_2 = k[A]_2^m[B]_a^n \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^m[B]_a^n}{k[A]_1^m[B]_a^n} = \frac{[A]_2^m}{[A]_1^m} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)^m$$
$$\therefore m = \frac{\log\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\log\left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)} = \frac{\log\left(\frac{1,96 \times 10^{-3}}{8,71 \times 10^{-4}}\right)}{\log\left(\frac{1,5}{1,0}\right)} = 2,00 \Rightarrow m = 2.$$

Analogamente, com $[A]$ constante (experimentos 2 e 3)

$$v_2 = k[A]_b^m[B]_2^n, v_3 = k[A]_b^m[B]_3^n \Rightarrow \frac{v_3}{v_2} = \frac{k[A]_b^m[B]_3^n}{k[A]_b^m[B]_2^n} = \frac{[B]_3^n}{[B]_2^n} = \left(\frac{[B]_3}{[B]_2}\right)^n$$
$$\therefore n = \frac{\log\left(\frac{v_3}{v_2}\right)}{\log\left(\frac{[B]_3}{[B]_2}\right)} = \frac{\log\left(\frac{0,98 \times 10^{-2}}{1,96 \times 10^{-3}}\right)}{\log\left(\frac{5,0}{1,0}\right)} = 1,00 \Rightarrow n = 1.$$

Portanto, a ordem global é $2+1 = 3$.

Resposta: 3.

PARTE 7: Química Orgânica

16. Química Orgânica [Questão Múltipla Escolha]

Os anestésicos por inalação evoluíram em direção ao ponto de idealidade nos últimos 150 anos. Quando as propriedades do clorofórmio (triclorometano) como anestésico foram investigadas por Sir James Young Simpson em 1847, o éter etílico (etoxietano) já estava em uso como anestésico há 15 anos. Devido ao custo e quantidade necessários para causar inconsciência, Simpson introduziu o clorofórmio como anestésico, por recomendação do químico David Waldie. A utilidade do éter etílico como anestésico diminuiu e o clorofórmio permaneceu um dos anestésicos padrão por muitos anos, até que mais tarde se descobriu que era prejudicial ao corpo humano.

Considere as seguintes afirmações:

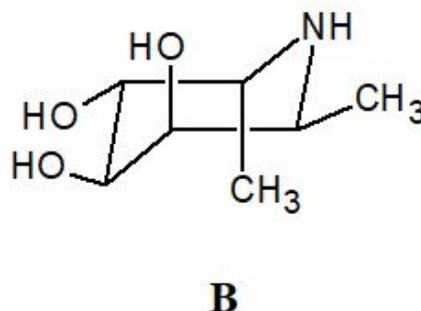
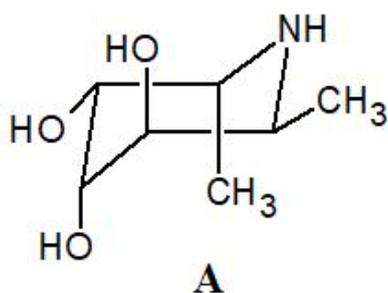
- I Comparando os dois anestésicos muito utilizados no passado, o éter etílico possui maior solubilidade em água do que o clorofórmio por causa da possibilidade de ligações de hidrogênios intermoleculares.
Correta. O éter etílico possui átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio, o que permite a ocorrência de ligação de hidrogênio com a água, tornando-se assim mais solúvel no meio aquoso do que o clorofórmio.
- II. Considerando que o éter etílico entra em ebulição a apenas 35 °C na pressão ambiente, o calor do corpo humano era suficiente para fornecer os vapores anestésicos ao paciente.
Correta. A temperatura corporal normal pode variar entre 36,5°C a 37,2°C, portanto, é uma temperatura suficiente para evaporar o éter etílico, cujo ponto de ebulição é 35 °C.
- III. O clorofórmio possui três átomos de cloro que retiram indutivamente a densidade eletrônica do átomo de carbono.
Correta. O átomo de cloro por ser mais eletronegativo que o átomo de carbono retira densidade eletrônica por indução.
- IV. O método mais versátil para produzir éteres é a síntese de Williamson, a qual utiliza um íon alcóxido para atacar um haleto de alquila, substituindo o halogênio pelo grupo alcóxido. O haleto de alquila deve ser impedido (geralmente terciário), ou a eliminação competirá com a substituição desejada.
Errada. O método mais versátil para produzir éteres é a síntese de Williamson, a qual utiliza um íon alcóxido para atacar um haleto de alquila, substituindo o halogênio pelo grupo alcóxido. Tipicamente ela envolve a reação de um íon alcóxido com uma haleto de alquila primário via uma reação SN2.
- V. Os éteres são isômeros de função dos álcoois e possuem pontos de ebulição menores que os álcoois correspondentes.
Correta. Os éteres e os álcoois são isômeros de função, entretanto os álcoois possuem maior ponto de ebulição por causa das ligações de hidrogênio intermoleculares.

Quais estão corretas?

- a. Apenas I, II, III e V. b. Apenas II e III. c. Apenas II.
d. Apenas II e V e. Todas as alternativas.

17. Química Orgânica [Questão Múltipla Escolha]

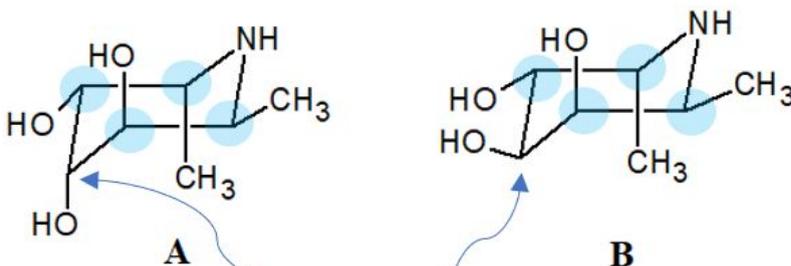
Duas fórmulas estruturais (A e B) são apresentadas abaixo:



Considere as seguintes afirmações:

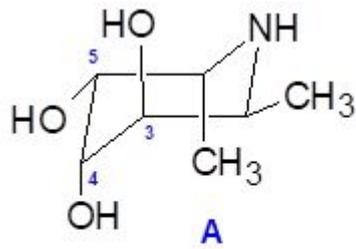
- I As fórmulas estruturais **A** e **B** apresentam 4 centros estereogênicos.
Correta.

● 4 Centros estereogênicos

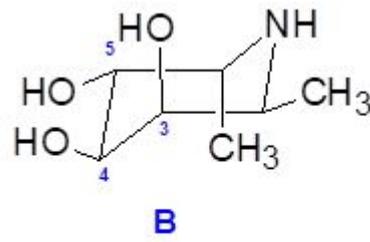


Não é um centro estereogênico pois o átomo de carbono não contém 4 grupos diferentes.

- II. As fórmulas estruturais A e B apresentam 5 centros estereogênicos.
Errada.
- III. A relação entre as fórmulas estruturais A e B é que elas são conformações diferentes de enantiômeros.
Errada.
- IV. A relação entre as fórmulas estruturais A e B é que elas são conformações diferentes do mesmo composto.
Correta. As fórmulas A e B são conformações em cadeira do mesmo composto (3,4,5-trihidroxi-2,6-dimetilpiperidina), pois verifica-se que a hidroxila no C-4 está na posição axial na fórmula A, enquanto na fórmula B está na posição equatorial.



3,4,5-trihidroxi-2,6-dimetilpiperidina



3,4,5-trihidroxi-2,6-dimetilpiperidina

V. A relação entre as fórmulas estruturas A e B é que elas são conformações idênticas do mesmo composto.

Errada.

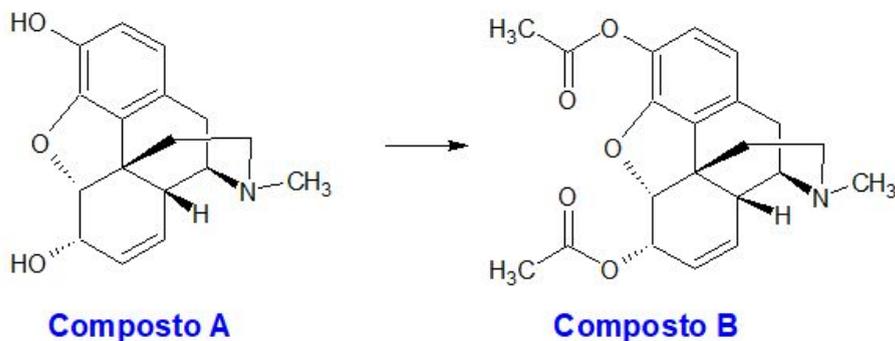
Quais estão corretas?

- a. Apenas I e IV.
- b. Apenas II e V
- c. Apenas I e V.
- d. Apenas II e IV
- e. Apenas II e III.

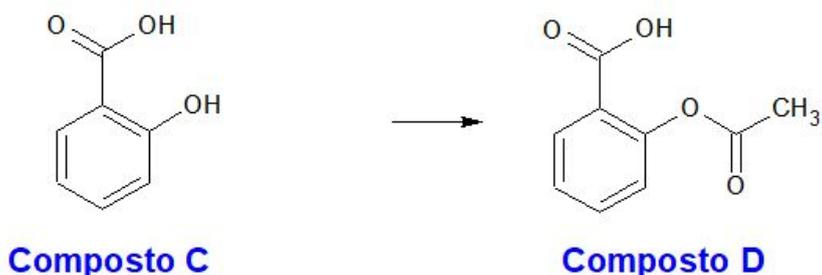
18. Química Orgânica [Questão Múltipla Escolha]

Muitas substâncias bioativas extraídas de plantas podem ter seus efeitos potencializados por meio de reações orgânicas simples. Outras vezes, são feitas modificações estruturais para diminuir a dependência química e/ou outros efeitos colaterais que causam em pacientes, quando estes compostos são adotados como fármacos. A seguir são mostrados dois exemplos de transformações químicas.

EXEMPLO 1.



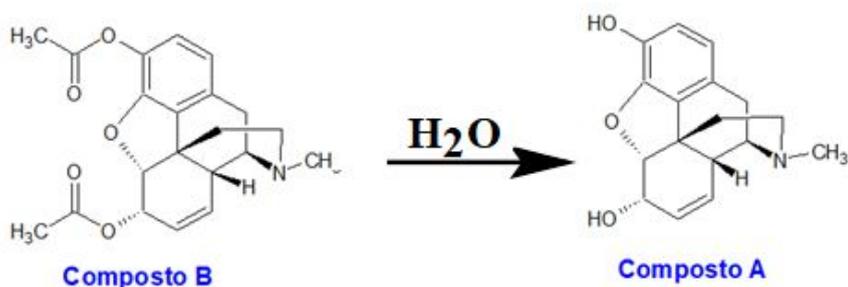
EXEMPLO 2.

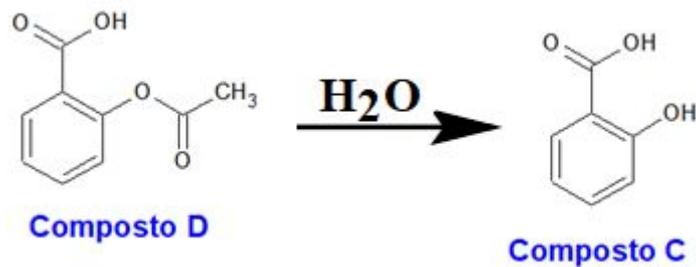


Considere as seguintes afirmações:

- I Nos exemplos 1 e 2, uma reação de hidrólise dos compostos **B** e **D** fornecerá novamente o seu precursor, composto **A** e **C**, respectivamente.

Correta.



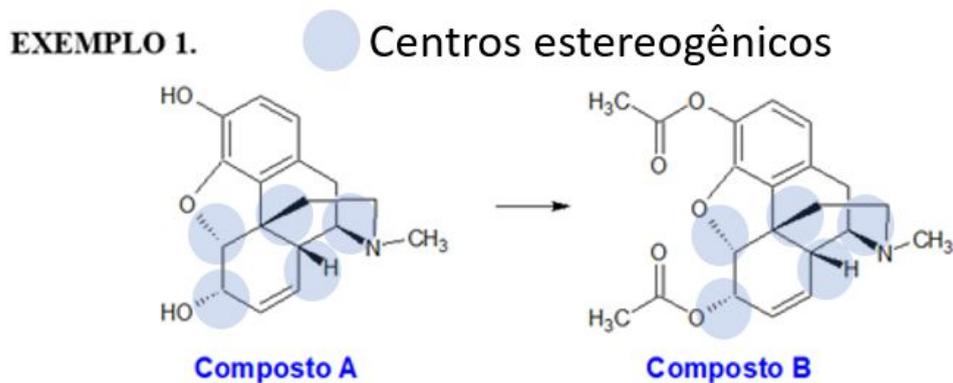


II. No exemplo 1, o composto **B** é menos polar que **A**. Uma vez que "semelhante dissolve semelhante", o composto **B** pode se dissolver no ambiente apolar do sistema nervoso central e atravessar a barreira hematoencefálica* mais facilmente que o composto **A**. (*membrana simples que forma uma parede impermeável aos compostos polares, mas permite a passagem de compostos lipossolúveis.)

Correta. A introdução dos grupos acetila no composto A diminui a polaridade da molécula e, assim, aumenta a solubilidade em ambiente apolar e a permeabilidade na membrana.

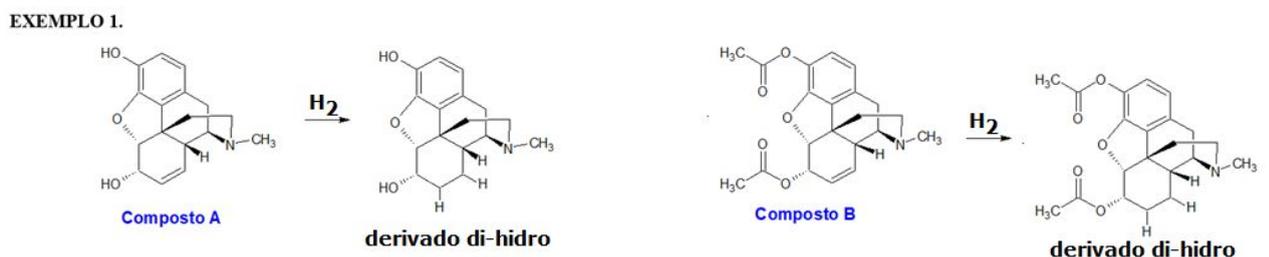
III. No exemplo 1, as configurações dos centros estereogênicos no composto **A** são preservadas após a transformação química que fornece o composto **B**.

Correta. Os centros estereogênicos são preservados na reação de acetilação do composto A.



IV. A reação de hidrogenação dos compostos **A** e **B** fornece seus respectivos derivados di-hidro.

Correta.



V. As reações demonstradas nos exemplos 1 e 2 descrevem uma reação de substituição nucleofílica acílica via Adição/Eliminação.

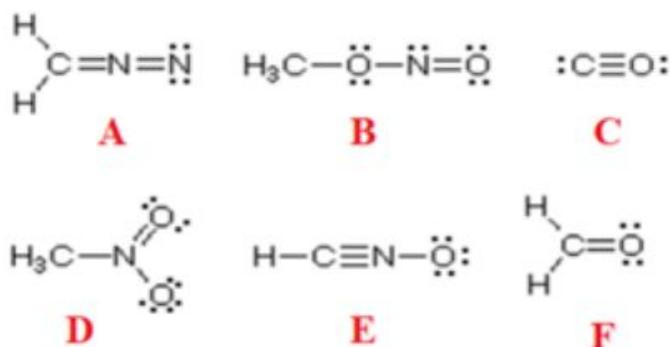
Correta.

Quais estão corretas?

- a. Apenas I, II e V
- b. Apenas II, III e V.
- c. Apenas II e IV
- d. Apenas I e III.
- e. Todas as alternativas.

19. Química Orgânica [Questão Múltipla Escolha]

Na química orgânica, as cargas formais podem nos ajudar a entender os padrões de reatividade nas reações, encontrar centros reativos e entender o fluxo de elétrons nos mecanismos. Se há mais de uma estrutura de Lewis possível para uma molécula ou íon, pode-se calcular a carga formal dos átomos. Verifique a existência ou ausência de carga formal nos átomos das estruturas **A** a **F**.



Considere as seguintes afirmações:

- I. Pelo menos um átomo de carbono com uma carga formal (-) é encontrado nas estruturas **A** a **F**.
- II. O átomo de carbono na estrutura **C** possui uma carga formal (-).
Somente a estrutura **C** tem um átomo de oxigênio com uma carga formal (+).
- III.
- IV. Somente as estruturas **A** e **D** possuem um átomo de nitrogênio com uma carga formal (+).
- V. Somente as estruturas **D** e **E** possuem pelo menos um átomo com carga formal (-).

Quais estão corretas?

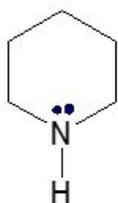
- a. Apenas II, IV e V.
- b. Apenas II, III e V.
- c. Apenas III e IV
- d. Apenas I e III.
- e. Todas as alternativas.

QUESTÃO ANULADA.

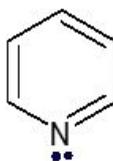
Nota: Esta questão foi anulada devido a um erro de digitação no item V.

20. Química Orgânica [Questão Múltipla Escolha]

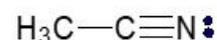
Comparativamente, os ácidos e bases orgânicas são mais fracos que os ácidos e bases minerais. A seguir são mostradas as estruturas das espécies químicas **A** a **F**.



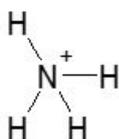
A



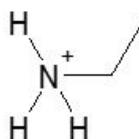
B



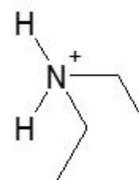
C



D



E



F

Considere as seguintes afirmações:

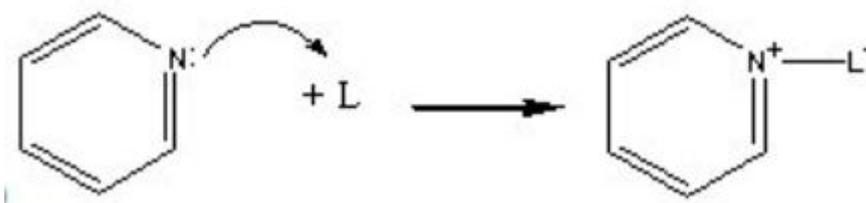
- I. A espécie química **C** é mais básica que **A** e **B**. Isto ocorre pois em **C** os elétrons não-ligantes no átomo de nitrogênio são mantidos mais firmemente em orbitais com maior caráter s.
- Errada.** A espécie química **C** é menos básica que **A** e **B** porque os elétrons não-ligantes no átomo de nitrogênio são mantidos mais firmemente em orbitais com maior caráter s, isto é, os elétrons são estabilizados por estarem perto do núcleo.
- II. A fim de comparar os ácidos sem a utilização de valores de pKa temos que olhar para a base conjugada de cada ácido. Então, ao determinar a base conjugada mais estável, é possível identificar o ácido mais forte.
- Correta.** A acidez relativa pode ser prevista analisando-se a estrutura da base conjugada. Se a base conjugada é muito estável, então o ácido tem que ser um ácido forte.
- III. Na avaliação da acidez das espécies químicas **D**, **E** e **F**, tem-se que a ordem de acidez é **D** > **E** > **F**. Essa sequência é devido a base conjugada da espécie **F** possuir dois grupos etila que deixa o átomo de nitrogênio com maior disponibilidade de elétrons, tornando a sua base conjugada mais fraca, ou seja, mais estável.
- Errada.** Na avaliação da acidez das espécies químicas **D**, **E** e **F**, tem-se que a ordem de acidez é **D** > **E** > **F**. Essa sequência é devido a base conjugada da espécie **F** possuir dois grupos etila que deixa o átomo de nitrogênio com maior disponibilidade de elétrons, tornando a sua base conjugada mais forte, ou seja, menos estável.

IV. A espécie B pode atuar como uma base de Bronsted-Lowry, pois é um receptor de prótons e pode atuar como uma base de Lewis, pois é um doador de elétrons.

Correta. A piridina por possuir um par de elétrons não-ligantes pode aceitar um próton de um ácido de Bronsted-Lowry.

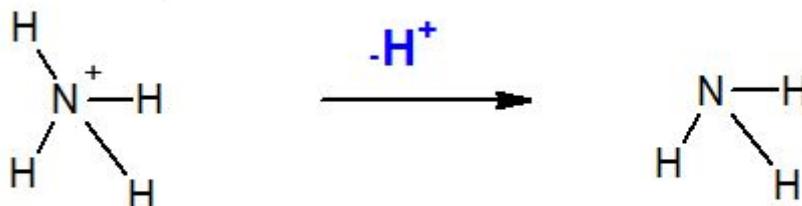


A piridina por possuir um par de elétrons não-ligantes pode doar um par de elétrons para um ácido de Lewis (L).



V. Quando a espécie D é desprotonada, uma carga negativa é gerada sobre um átomo de nitrogênio.

Errada. Quando a espécie D é desprotonada, nenhuma carga é gerada sobre um átomo de nitrogênio.



Quais estão corretas?

- a. Apenas II e IV.
- b. Apenas II, III e V.
- c. Apenas III e IV
- d. Apenas I, II e III.
- e. Todas as alternativas.