



**Processo de Seleção e Admissão aos  
Cursos de Mestrado e de Doutorado  
para o Semestre 2017-1  
Edital n° 002/PPGQ/2016**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O DOUTORADO**

**CADERNO DE PERGUNTAS**

**Instruções:**

- 1) **Não escreva seu nome em nenhuma folha dos cadernos de questões e de respostas.** O candidato deverá inserir somente o **número de inscrição** nas folhas do caderno de questões (no quadro específico no canto superior direito) e de respostas (*etapa cega*). Não poderá haver qualquer outra identificação do candidato, sob pena de sua desclassificação.
- 2) O candidato deverá devolver os cadernos de questões e de respostas ao término da prova.
- 3) Cada questão deve ser respondida no espaço destinado no caderno de respostas. Não serão corrigidas as questões do caderno de perguntas.
- 4) O candidato poderá utilizar **somente** caneta azul ou preta para responder as questões.
- 5) Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões. Somente a última folha do caderno de respostas pode ser removida ao final da prova.
- 6) Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.
- 7) Não é permitida a comunicação entre candidatos durante a prova.





### Questões de Proposições Múltiplas

#### Questão 01.

Em relação às propriedades periódicas dos elementos químicos assinale o que for correto:

(01) A 2ª energia de ionização do sódio é maior do que a 3ª energia de ionização do alumínio, mas a 1ª energia de ionização do sódio é menor do que a 1ª energia de ionização do alumínio.

(02) O número atômico do potássio é maior do que do cobre, pois o cobre apresenta uma carga nuclear efetiva maior.

(04) A 1ª energia de ionização do boro é menor que a do berílio apesar da carga nuclear efetiva ser maior no boro.

(08) A 1ª energia de ionização do cloro é maior que a do bromo devido ao maior efeito de blindagem no cloro.

(16) Quanto maior o raio atômico de um elemento menor a polarizabilidade do mesmo.

(32) O ácido fluorídrico tem menor pKa, ou seja, é um ácido mais forte que o ácido clorídrico. Isto fica evidente porque o ácido fluorídrico corrói o vidro.

#### Questão 02.

Os elementos X e Y apresentam as seguintes configurações eletrônicas  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$  e  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , respectivamente.

Sobre os elementos X e Y, é correto afirmar:

(01) Os elementos X e Y pertencem ao quarto período, sendo que o elemento X pertence ao grupo 15, enquanto o elemento Y pertence ao grupo 1.

(02) O elemento X é mais eletronegativo que o elemento Y.

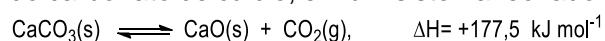
(04) O estado mais comum de oxidação do elemento Y é -3.

(08) Como os elementos pertencem ao mesmo período, a reatividade dos elementos X e Y é similar.

(16) Os elementos X e Y pertencem ao mesmo período. O elemento X pertence ao grupo 5, enquanto o elemento Y pertence ao grupo 7.

#### Questão 03.

Assinale o que for correto, a partir da análise da equação abaixo, que expressa a decomposição do carbonato de cálcio, em um sistema fechado.



(01) A decomposição do carbonato de cálcio ocorre com liberação de energia.

(02) Para a produção de 224 L de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , nas CNTP, são necessários 100 g de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

(04) Para cada 1,00 g de carbonato de cálcio, completamente decomposto, serão produzidos 0,56 g de óxido de cálcio.

(08) Se o rendimento da reação for de 80% serão necessários 2,23 g de carbonato de cálcio para a produção de 1,00 g de óxido de cálcio.

(16) O carbonato de cálcio e os seus produtos de decomposição formam um sistema homogêneo.

(32) A decomposição do carbonato de cálcio é favorecida pelo aumento na pressão do sistema.

#### Questão 04.

Quando uma pequena quantidade de cloreto de sódio é colocada na ponta de um fio de platina e levada à chama de um bico de Bunsen, a observação macroscópica que se faz é que a chama inicialmente azul adquire uma coloração amarela. Outros elementos metálicos, ou seus sais, produzem uma coloração característica ao serem submetidos à chama, como exemplo: potássio (violeta), cálcio (vermelho-tijolo), estrôncio (vermelho-carmim) e bário (verde). Sobre o assunto acima e com base na Teoria Atômica, é correto afirmar:

(01) As cores observadas para diferentes átomos no teste de chama podem ser explicadas pelos modelos atômicos de Thomson e de Rutherford.

(02) As cores observadas na queima de fogos de artifícios e da luz emitida pelas lâmpadas de vapor de sódio ou de mercúrio não são decorrentes de processos eletrônicos idênticos aos observados no teste de chama.

(04) A cor da luz emitida depende da diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição das partículas nucleares e, como essa diferença varia de elemento para elemento, a luz apresentará uma cor característica para cada elemento.

(08) No teste de chama, as cores observadas são decorrentes da excitação de elétrons para níveis de energia mais elevados provocada pela chama e, quando estes elétrons retornam aos seus níveis de menor energia, liberam energia luminosa na forma de fótons na região visível da radiação eletromagnética.

(16) As cores observadas podem ser explicadas considerando-se o modelo atômico proposto por Bohr.



### Questão 05.

Sobre as interações do tipo dipolo-dipolo permanente, é correto afirmar:

(01) Ocorrem quando da atração entre moléculas polares.

(02) Ocorrem quando da atração entre íons.

(04) São descritas pela interação de um átomo de hidrogênio ligado covalentemente a um par de elétrons desemparelhados.

(08) São responsáveis pela movimentação de elétrons.

(16) Caracterizam-se pelo compartilhamento de pares de elétrons.

(32) Justificam a atração entre moléculas apolares.

### Questão 06.

Considere os íons  $\text{HO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Em relação à carga formal de cada átomo nos mesmos é correto afirmar:

(01) No íon hidróxido, a carga formal do átomo de oxigênio é -1 e a do hidrogênio é zero.

(02) No íon nitrato, a carga formal do átomo de nitrogênio é +1 enquanto um dos oxigênios tem carga formal igual a zero e os outros dois têm carga formal -1 cada um.

(04) No íon amônio, a carga formal do átomo de nitrogênio é -3 e a dos átomos de hidrogênio é +1 cada um.

(08) No íon carbonato, a carga formal do átomo de carbono é +4; a carga formal de um dos átomos de oxigênio é zero, enquanto que, a dos outros dois é -1 cada um.

### Questão 07.

Sobre a relação existente entre geometria molecular e hibridização em íons poliatômicos e em moléculas neutras, é correto afirmar que:

(01)  $\text{SF}_4$  e  $\text{SF}_6$  apresentam geometria molecular tetraédrica/octaédrica e hibridização  $sp^3/d^2sp^3$  respectivamente.

(02) A molécula de  $\text{MoCl}_5$  com hibridização  $dsp^3$  no átomo de Mo, tem geometria de pirâmide de base quadrada.

(04) As moléculas de  $\text{CCl}_4$  e  $\text{TiCl}_4$  têm geometria tetraédrica e hibridização  $sp^3$ .

(08) Nas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ , a hibridização é  $sp^3$  mas os ângulos observados diferem dos do tetraedro pela repulsão entre os pares isolados de elétrons, segundo a teoria de repulsão dos elétrons de valência (VSEPR).

(16) Os ânions  $\text{SbF}_6^-$  e  $\text{SiF}_6^{2-}$  apresentam geometria octaédrica e hibridização  $d^2sp^3$  nos seus átomos centrais.

(32) A molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  e o íon  $(\text{ClF}_2)^+$  têm geometria angular.

### Questão 08.

Sobre os sólidos é correto afirmar:

(01) Sólidos moleculares geralmente apresentam pontos de fusão inferiores aos sólidos covalentes.

(02) Sólidos metálicos exibem uma vasta gama de pontos de fusão porque ligações metálicas cobrem uma vasta gama de energias de ligação.

(04) O sólido metálico pode ser visto como íons positivos estreitamente empacotados num mar de elétrons de valência.

(08) A maior parte dos sólidos moleculares fundem a temperaturas mais baixas do que os sólidos metálicos.

(16) As interações entre as moléculas nos sólidos moleculares são geralmente mais fortes do que aquelas entre as partículas que definem retículos cristalinos iônicos ou covalentes.

### Questão 09.

Com relação às leis da termodinâmica é correto afirmar que:

(01) A magnitude da variação da energia interna de um sistema que passa do estado 1 para o estado 2 depende do caminho.

(02) Dizer que um corpo na temperatura  $T_1$  e na pressão  $P_1$  tem um valor de entalpia  $H(T_1)$  é o mesmo que dizer que o corpo tem uma quantidade de calor  $q(T_1)$  igual a  $H(T_1)$  na mesma pressão.

(04) Processos espontâneos, em sistemas fechados, sempre ocorrem com aumento de entropia do sistema.

(08)  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  de reação podem ser calculados a partir das entalpias e energias livres de formação, respectivamente. Já  $\Delta S^\circ$  de reação pode ser calculado a partir das entropias molares, cujos valores são determinados com base na terceira lei da termodinâmica.

(16) Processos termodinamicamente reversíveis são aqueles que ocorrem com  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ .



### Questão 10.

Sobre cinética química é correto afirmar que:

(01) Para uma reação de segunda ordem em relação a um reagente "A", a velocidade da reação dobra quando a concentração de "A" também dobra.

(02) Para uma reação com ordem global igual a 2 (dois), a unidade da constante  $k$  é  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

(04) O tempo de meia-vida para uma cinética de primeira ordem independe da constante de velocidade.

(08) Se a velocidade de uma reação independe da concentração dos reagentes envolvidos, a ordem da reação é igual a zero.

(16) Para uma reação do tipo  $A \rightarrow B$ , se um gráfico de  $\frac{1}{[A]}$  vs  $t$  apresenta comportamento linear, a reação é de segunda ordem.

### Questão 11.

Todos os sólidos e líquidos produzem vapores que consistem em átomos ou moléculas da substância que evaporaram da fase condensada. A pressão de vapor nada mais é do que a pressão exercida pelas moléculas que migraram da fase líquida para a fase vapor. Com respeito à pressão de vapor de uma substância, é correto afirmar que:

(01) Se a substância está num recipiente fechado, a pressão de vapor atingirá um valor de equilíbrio que independe da natureza da substância, mas depende da temperatura do sistema.

(02) Pode-se explicar o efeito da temperatura sobre a pressão de vapor de uma substância, em nível molecular, a partir de uma distribuição de Boltzmann. Quanto maior a temperatura, maior a energia cinética das moléculas, logo, maior a fração de moléculas presentes na superfície do líquido que podem escapar para a fase gasosa.

(04) Quanto mais fracas as forças repulsivas entre as moléculas da substância no meio líquido, maior o número de moléculas que pode migrar para a fase gasosa e maior será a pressão de vapor.

(08) Quando um líquido é aquecido em um recipiente fechado, ele entra em ebulição quando a sua pressão de vapor for igual à pressão externa que age na superfície do líquido. Nesse ponto, a vaporização ocorrerá também no interior do líquido.

(16) Em uma temperatura fixa, o vapor de água exerce uma pressão característica que é

independente da quantidade de água líquida presente no sistema.

### Questão 12.

A calorimetria lida com as variações de calor em um processo químico. As técnicas e equipamentos aplicados em calorimetria dependem da natureza do processo estudado. Sobre calorimetria, é correto afirmar que:

(01) Para uma reação exotérmica que ocorre em uma solução que está dentro de um calorímetro à pressão constante, a temperatura da solução deve subir e o calor liberado pela reação é igual à sua energia interna.

(02) Se uma reação de combustão ocorre dentro de uma bomba calorimétrica, o calor liberado pela reação é diretamente proporcional à entalpia, uma vez que neste tipo de calorímetro a reação ocorre sob uma condição de volume constante.

(04) Experimentalmente, o fluxo de calor associado a uma reação química pode ser medido acompanhando-se a variação de temperatura que ela produz. Quanto maior a capacidade calorífica de uma substância, menor o calor necessário para produzir um determinado aumento de temperatura.

(08) Uma bomba calorimétrica a volume constante é um sistema projetado de modo a admitir que não há perda de calor ( $q$ ) para as vizinhanças, logo é considerado um sistema isolado. Nesse caso, como  $q_{\text{sistema}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{reação}} = 0$ ,  $q_{\text{reação}} = -q_{\text{sistema}}$ , bastando determinar a capacidade calorífica do calorímetro e a variação de temperatura para se determinar o calor produzido pela reação.

(16) O calor específico de uma substância é uma propriedade extensiva enquanto que a capacidade calorífica é uma propriedade intensiva.



### Questão 13.

A respeito de ácidos, bases, sais e óxidos, é correto afirmar que:

(01) Para neutralizar 50 mL de solução de ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é necessário adicionar 4,0 g de hidróxido de sódio ( $40 \text{ g mol}^{-1}$ ).

(02) O pH de uma solução neutra é 7, independente da temperatura.

(04) Sendo o produto de solubilidade ( $K_s$ ) do cromato de prata de  $1,3 \times 10^{-12}$  e do iodeto de prata de  $8,3 \times 10^{-17}$ , podemos afirmar que a solubilidade do iodeto de prata é menor que a do cromato de prata em água pura.

(08) O hidróxido de bário é um eletrólito forte, pois apesar de sua baixa solubilidade em água a quantidade solubilizada desta base está quase que completamente dissociada.

(16) A reação entre ácido fosfórico e hidróxido de sódio na proporção de 1:2 levará à formação do dihidrogenofosfato de sódio.

(32) Óxidos básicos são óxidos que reagem com a água e promovem um aumento do pH. O CaO, conhecido como cal virgem ou cal queimado, é um exemplo de óxido básico.

### Questão 14.

A respeito de equilíbrios físicos e equilíbrios químicos, é correto afirmar:

(01) Sabe-se que em cromatografia, a separação dos componentes de uma mistura ocorre devido às forças intermoleculares dos mesmos com a fase estacionária. Uma fase estacionária de polietilenoglicol irá reter mais o etanol do que o dimetiléter devido ao fato do primeiro formar ligações de hidrogênio com a fase estacionária e o segundo, interações de van der Waals.

(02) O ponto de ebulição da água em regiões de maior altitude é maior do que ao nível do mar devido à maior pressão atmosférica.

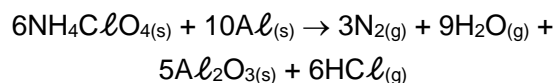
(04) Se a variação da energia livre de Gibbs padrão for negativa, a constante de equilíbrio químico será maior que um (1) e a formação dos produtos será favorecida.

(08) Segundo o Princípio de Le Chatelier, a remoção dos produtos de uma reação levará à formação de mais produtos.

(16) No caso de uma reação endotérmica, a diminuição da temperatura irá favorecer a formação dos produtos da reação.

### Questão 15.

Considere a reação entre perclorato de amônio e alumínio sólido, mostrada a seguir:



É correto afirmar que:

(01) O cloro é oxidado na reação, passando do estado de oxidação +7 para -1.

(02) O perclorato de amônio atua como agente redutor na reação.

(04) O alumínio metálico sofre oxidação.

(08) A reação completa de 270,0 g de Al metálico com excesso de perclorato de amônio resultaria em 18,0 mol de produtos no estado gasoso.

(16) O ácido clorídrico é o agente oxidante na reação.

(32) A ligação entre  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{ClO}_4^-$  possui elevado caráter iônico, ao passo que a ligação entre o átomo de cloro e os átomos de oxigênio no íon perclorato possui elevado caráter covalente.

### Questão 16.

Sobre o comportamento das soluções é correto afirmar:

(01) Compostos formados por ligações com elevado caráter covalente, como a sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), produzem soluções com elevada condutividade elétrica.

(02) Considerando-se experimentos conduzidos sob a mesma temperatura, pode-se afirmar que a solubilidade do iodato de prata será maior em diclorometano do que em água.

(04) Uma solução produzida pela mistura de quantidades equimolares de ácido acético e hidróxido de potássio terá pH básico.

(08) A dissolução de sais em água caracteriza um processo exotérmico.

(16) A presença de eletrólitos fortes em solução influencia na solubilidade de eletrólitos fracos.

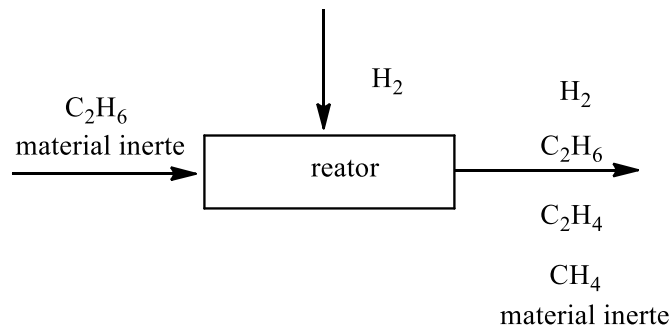
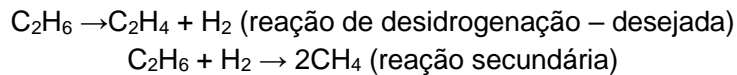
(32) Uma solução aquosa de  $\text{NaCl}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  entra em ebulição em temperatura superior à da água pura.



### Questões Discursivas

#### Questão 17.

Na produção de etileno a partir da desidrogenação de etano, 100 kg/h de uma corrente contendo 85,0% de  $C_2H_6$  e 15,0% de materiais inertes alimentam um reator. Considere a composição mássica na saída do reator de:  $C_2H_6$ : 30,3%,  $C_2H_4$ : 28,6%,  $H_2$ : 26,8%,  $CH_4$ : 3,60%, materiais inertes: 10,7% e que ocorrem as seguintes reações químicas no reator:



Calcule:

(50%) (a) o percentual de conversão do etano,

(50%) (b) a seletividade do eteno em relação ao metano (massa/massa).

#### Rascunho:

- a) Considerando o material inerte:  $15\text{kg} = 10,7\% \cdot (\text{massa produtos})$ , chega-se à massa produtos = 140,18 kg. Tomando-se os percentuais da corrente de saída, chega-se a: 42,47 kg de etano, 40,09 kg de eteno, 37,51 kg de hidrogênio e 5,04 kg de metano. Assim, 42,53 kg de etano reagiram, com um percentual de conversão de 50,03%.
- b)  $40,09 \text{ kg eteno} / 5,04 \text{ kg metano} = 7,95 \text{ kg } C_2H_4 / \text{kg } CH_4$



### Questão 18.

Dada a molécula  $\text{CF}_4$ , dê uma breve resposta ou desenho às seguintes questões:

(25%) (a) Desenhe a estrutura de Lewis.

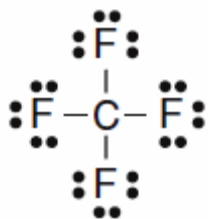
(25%) (b) Prediga a geometria da molécula.

(25%) (c) Especifique o tipo de ligação existente entre os átomos. Justifique.

(25%) (d) Classifique a molécula como iônica, polar ou apolar. Justifique.

#### Rascunho:

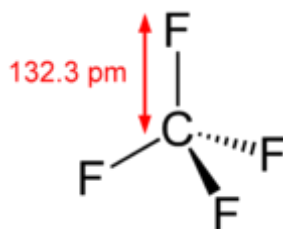
(a)



(b)

(c)

(d)



(e) A molécula é tetraédrica

(f) Cada ligação é covalente polar. Os átomos têm diferença na eletronegatividade.

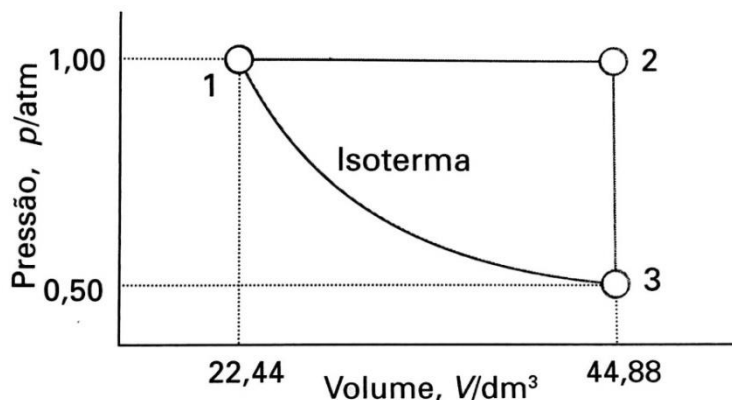
(g) A molécula é apolar. O momento dipolo resultante é nulo.





**Questão 19.**

Uma amostra consistindo em 1,00 mol de um gás perfeito monoatômico (com  $C_{V,m} = 3/2 R$ ) efetua o ciclo mostrado na figura a seguir.



(50%) (a) Calcule as temperaturas em 1, 2 e 3.

(50%) (b) Preencha a tabela a seguir com os sinais + (positivo), - (negativo) ou 0 (nulo) para cada etapa do ciclo e para o ciclo todo, conforme julgar apropriado.

Etapa	Sinais			
	$q$	$W$	$\Delta U$	$\Delta H$
1 → 2				
2 → 3				
3 → 1				
Ciclo todo				

**Rascunho:**

(a) a cada etapa do ciclo, a temperatura pode ser calculada de acordo com  $pV = nRT$ .

Ponto 1:  $T = 273 \text{ K}$

Ponto 2:  $T = 546 \text{ K}$

Ponto 3:  $T = 273 \text{ K}$

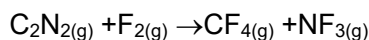
(b)

Etapa	Sinais			
	$q$	$W$	$\Delta U$	$\Delta H$
1 → 2	+	-	+	+
2 → 3	-	0	-	-
3 → 1	-	+	0	0
Ciclo todo	+	-	0	0



**Questão 20.**

Considere a reação entre o gás cianogênio ( $C_2N_2$ ) e flúor gasoso, conforme a reação (não balanceada) abaixo:



- (20%) (a) Expresse a soma dos menores coeficientes inteiros para a reação balanceada.  
(40%) (b) Calcule a massa de reagente em excesso quando são misturados 12,0 g de gás cianogênio e 26,0 g de flúor gasoso (considere reação estequiométrica).  
(40%) (c) Considerando comportamento perfeito dos gases e reação conduzida à pressão atmosférica (1,00 atm) e mantida a 25,0 °C, calcule o volume ocupado pelos gases após a reação descrita conforme as especificações do item "b" ter sido completada.

**Rascunho:**

- a) A soma dos menores coeficientes inteiros é igual a 12 (doze).
- b) Pelos dados do enunciado, estabelece-se que o número de mol de  $C_2N_2$  é de 0,231 mol e de  $F_2$ , 0,684 mol. Considerando-se a relação estequiométrica de 1:7 ( $C_2N_2:F_2$ ), observa-se que há excesso de  $C_2N_2$  no sistema. A quantidade de  $C_2N_2$  consumida é de 0,0977 mol e, portanto, faz-se  $0,231 - 0,0977$  para determinar que o excesso de  $C_2N_2$  equivale a 0,133 mol. Como  $n=m/M$ , tem-se que  $m = (0,133)(52,0) = \mathbf{6,92\ g}$ .
- c) Como o  $F_2$  é o reagente limitante, estabelece-se que a reação de 0,684 mol deste gás produzirá 0,195 mol de  $CF_4$  e 0,195 mol de  $NF_3$ , considerando-se a relação estequiométrica de 7:2. Some a estes valores o número de mol de  $C_2N_2$  que permanece no sistema (reagente em excesso). Assim, o número de mol total de gases no sistema é 0,523 mol. Aplica-se  $pV = nRT$ , com  $V = [(0,523)(0,08205)(298,15)]/(1,00)$  e, portanto, estabelece-se o volume ocupado pelos gases como **12,8 L**.

