



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química
Caixa Postal 12.200 Tel. 85 3366 9981
CEP: 60.450-970 Fortaleza - Ceará - Brasil

EXAME DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (PPGQ-UFC)/2018.2

MESTRADO

Data: 25/06/2018 Horário: 14h

Instruções gerais:

- 1. A prova consta de 8 (oito) questões.**
- 2. A duração da prova é de 4 (quatro) horas.**
- 3. Cada questão deve ser respondida na própria folha (frente e verso) do enunciado. Não serão corrigidas questões fora do espaço reservado às respostas.**
- 4. Somente serão corrigidas as questões respondidas à caneta.**
- 5. A questão redigida em inglês poderá ser respondida em português.**
- 6. Para efeito de consulta, há material suplementar no final da prova.**
- 7. Será permitido o uso de calculadora.**
- 8. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.**
- 9. O nome do candidato deverá ser preenchido APENAS na primeira folha do caderno de prova. Os outros espaços serão reservados à Comissão de Seleção. Qualquer tipo de identificação no caderno de prova implicará na desclassificação do candidato.**

NOME DO CANDIDATO:

RESERVADO À COMISSÃO

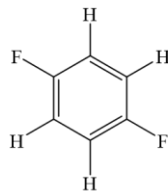
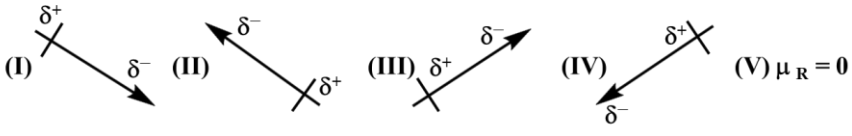
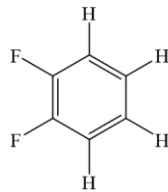
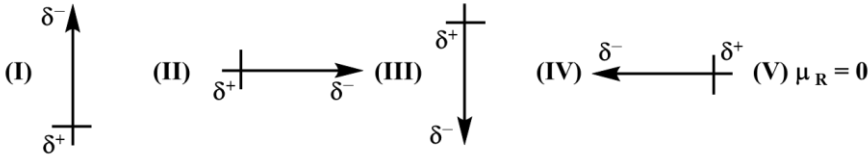
CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

1ª Questão: Para os isômeros ilustrados abaixo (estruturas **A** e **B**), indique:

- (1) o item (de I a V) que representa a resultante do momento dipolar;
- (2) o isômero que apresenta maior ponto de ebulição. Justifique em termos de forças intermoleculares.

ESTRUTURAS	VETORES DE MOMENTO DE DIPOLO (μ_R)
 <p>(A)</p>	 <p>(I) δ^+ δ^- (II) δ^- δ^+ (III) δ^+ δ^- (IV) δ^+ δ^- (V) $\mu_R = 0$</p>
 <p>(B)</p>	 <p>(I) δ^- δ^+ (II) δ^+ δ^- (III) δ^+ δ^- (IV) δ^- δ^+ (V) $\mu_R = 0$</p>

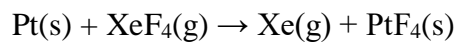
Resposta:

- (1) Isômero (A): item (V); isômero (B): item (IV);
- (2) Isômero (B). Força intermolecular preponderante: dipolo permanente.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

2ª Questão: (Baseada no ENADE-2017) Em 1962, o químico inglês N. Barlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre. Atualmente, sabe-se que o xenônio apresenta energia de ionização suficientemente baixa para formar moléculas com átomos muito eletronegativos, especialmente com o flúor. Alguns desses fluoretos são usados como agentes oxidantes, conforme se pode observar na fluoração representada a seguir:



Com respeito ao composto XeF_4 , pede-se a:

- (a) geometria;
- (b) hibridização do átomo central.

RESPOSTA:

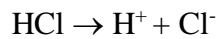
- (a) quadrado planar;
- (b) sp^3d^2

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

3ª Questão: Assuming the autoprotolysis reaction of water must be taken into account for the pH calculation of very dilute acid solutions ($[H^+] < 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), calculate the pH of a solution $9.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ HCl at 25°C .

Resposta:



$$[\text{Cl}^-] = 9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{H}^+] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14}/[\text{H}^+] + 9,0 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+]^2 - (9,0 \times 10^{-8})[\text{H}^+] - 1 \times 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 1,547 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6,8$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

4ª Questão: Os resultados experimentais tabelados abaixo foram obtidos para a reação química de decomposição de uma dada substância X:

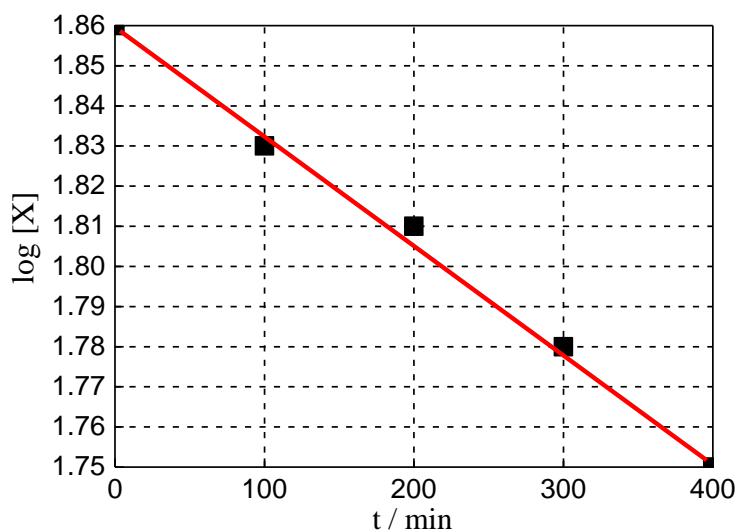
[X] / mmol L ⁻¹	72,4	67,6	64,6	60,2	56,2
t / min	0	100	200	300	400

Para esta reação, pede-se:

- a justificativa gráfica de que se trata de uma reação de primeira ordem (utilize a região quadriculada abaixo para construção do gráfico);
- o tempo de meia-vida.

RESPOSTA:

a)



b) Para reação de primeira ordem: $\log(a - x) = \log a - \frac{kt}{2,303}$

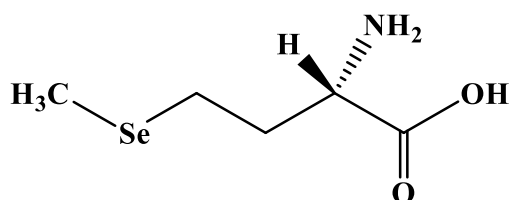
Pelo gráfico: inclinação = $-\frac{k}{2,303} \therefore -2,75 \times 10^{-4} = -\frac{k}{2,303} \therefore k = 6,33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Para reação de primeira ordem: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \therefore t_{1/2} = 1095 \text{ min}$

RESERVADO À COMISSÃO

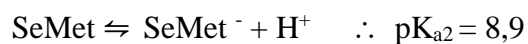
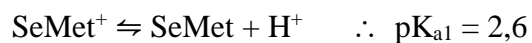
CÓDIGO:

5ª Questão: A análise do composto seleno-L-metionina (SeMet) foi realizada em $\text{pH} < 4,0$ por cromatografia em fase reversa, onde a fase móvel é mais polar do que a fase estacionária. Por qual das fases, móvel ou reversa, o composto terá mais afinidade? Apresente as equações envolvidas no equilíbrio de dissociação. Dados: $\text{pK}_{a1} = 2,6$; $\text{pK}_{a2} = 8,9$ (a $25\text{ }^\circ\text{C}$).



SELENO-L-METIONINA (SeMet)

RESPOSTA:



Em $\text{pH} < 4,0$, tanto o grupo carbonila quanto o grupo amina estarão, em sua maior parte, protonados, o que confere uma carga total positiva à molécula. Portanto, a molécula estará polar e terá maior afinidade pela fase móvel.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

6ª Questão: Para a reação química não balanceada $\text{Zn}_{(s)} + \text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_{2(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

tem-se que $\frac{dE^0_{\text{célula}}}{dT} = -4,02 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}$ a 25 °C e pressão constante. Para esta reação,

calcule ΔH^0 e ΔS^0 .

RESPOSTA:



$$n = 2e^-$$

$$E^0_{(\text{célula})} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ânodo})}$$

$$E^0_{(\text{célula})} = [0,222 \text{ V} - (-0,763 \text{ V})]$$

$$E^0_{(\text{célula})} = 0,985 \text{ V}$$

Sabendo que $\Delta G^0 = -nFE^0$, tem-se: $\Delta G^0 = -190 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sabendo que $\frac{dE^0_{\text{célula}}}{dT} = \frac{\Delta S^0}{nF}$, tem-se $\Delta S^0 = -775,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Sabendo que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, tem-se $\Delta H^0 = -421 \text{ kJ mol}^{-1}$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

7ª Questão: Misturando-se soluções aquosas de nitrato de prata (AgNO_3 , incolor) e de cromato de potássio (K_2CrO_4 , amarelo), forma-se um precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) de cor vermelho-tijolo, em uma reação completa. Considerando a mistura de 20,0 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 com 10,0 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CrO_4 , pede-se:

- (a) a quantidade, em mol, do sólido que se forma;
- (b) a cor da solução sobrenadante.

RESPOSTA:

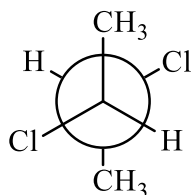
- (a) a quantidade, em mol, do sólido que se forma;
0,001 mol de Ag_2CrO_4
- (b) a cor da solução sobrenadante.

Como o reagente AgNO_3 é limitante, o composto K_2CrO_4 está em excesso. Assim, o sobrenadante é amarelo

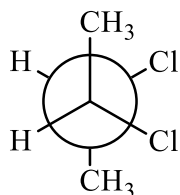
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

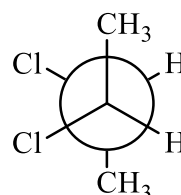
8ª Questão: A seguir, são apresentadas as projeções de Newman para os isômeros (*R,R*)-, (*S,S*)- e (*R,S*)-2,3-diclorobutano.



A



B



C

Com base nas informações dadas, pede-se:

- (a) as nomenclaturas das estruturas **A**, **B** e **C**;
- (b) a indicação do composto meso.

RESPOSTA:

- (a) **A** = (*2R,3S*)-2,3-diclorobutano; **B** = (*2S,3S*)-2,3-diclorobutano; **C** = (*2R,3R*)-2,3-diclorobutano;
- (b) **A**