



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)/2016.2**

MESTRADO

Data: 14/07/2016 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

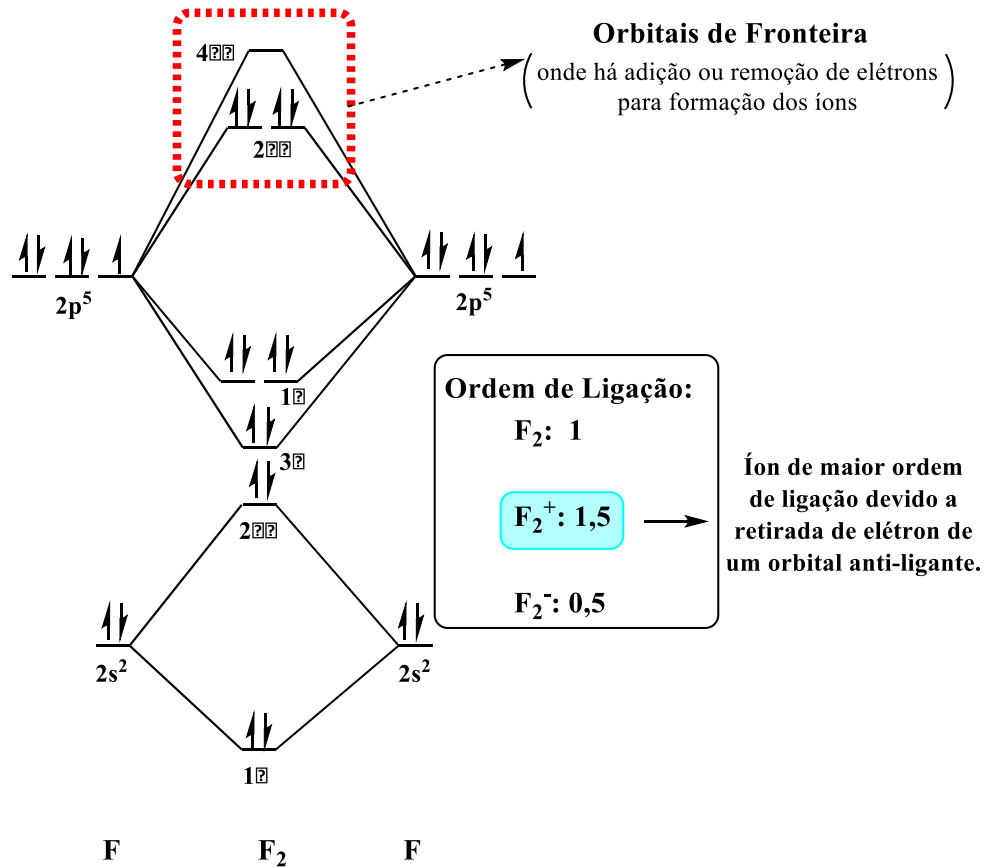
CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

1ª Questão: Considere as três espécies diatômicas F_2 , F_2^+ e F_2^- . A partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais moleculares da espécie diamagnética, indique o íon cuja formação implica em maior ordem de ligação.

RESPOSTA:



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

2ª Questão: É correto afirmar que uma solução aquosa contendo 50% em volume de etanol congela a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$? Justifique por meio de cálculos.

RESPOSTA:

Para um volume de 100 mL de solução teríamos 50 mL de etanol.

Massa de etanol = $d \cdot V = 39,5\text{ g}$

Número de mol de etanol = $39,5\text{g}/46,02 = 0,858\text{ mol}$

Molalidade = mol de soluto/kg solvente = $0,858\text{mol}/0,050\text{ kg de H}_2\text{O} = 17,16\text{ molal}$

$\Delta T_c = (i) \cdot k_c \cdot (\text{molalidade})$

$\Delta T_c = 1 \cdot (-1,86) \cdot 17,16 = -31,92\text{ }^{\circ}\text{C}$. **PORTANTO, É INCORRETO AFIRMAR QUE A SOLUÇÃO CONGELA A $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.**

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

3ª Questão: The electrolysis of an aqueous solution of KI produces I_2 , besides other species. Assuming that the addition of the electrolyzed solution to a separatory funnel containing carbon tetrachloride allows the separation of I_2 , indicates in which phase this substance is soluble. Justify your answer.

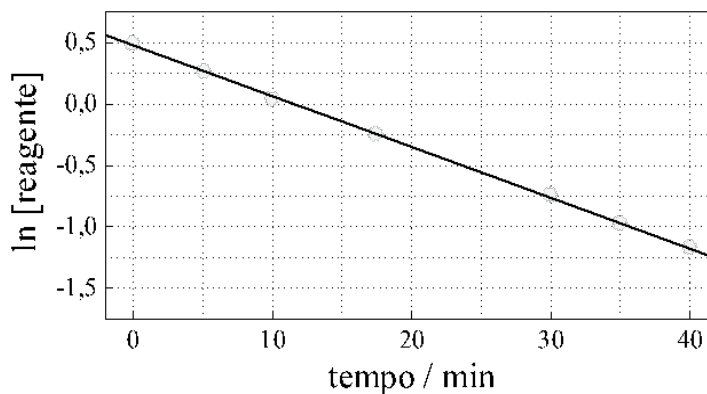
RESPOSTA:

A mistura de uma solução aquosa com tetracloreto de carbono formará duas fases, uma polar (água) e outra apolar (tetracloreto de carbono). O composto apolar I_2 será solúvel em tetracloreto de carbono.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

4ª Questão: A partir do gráfico abaixo para dada reação química de primeira ordem, pede-se:



- a) o valor da constante de velocidade;
- b) a quantidade de produto (em mol L⁻¹) formado em sessenta (60) minutos de reação.

RESPOSTA:

a) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

$kt = \ln a - \ln (a-x)$ (equação 1)

em que **a** é a concentração inicial de reagente, **x** é a quantidade de produto formado em dado tempo e **(a - x)** é a quantidade de reagente em dado tempo.

Considerando-se qualquer ponto sobre a reta, tem-se, por exemplo, para t = 5 min e para t = 0:

Em t = 0: $\ln (a) = 0,5$

Em t = 5 min: $\ln (a-x) = 0,25$

Substituindo esses valores na equação 1, tem-se:

$k \cdot 5 \text{ min} = 0,5 - 0,25$

$k = 0,05 \text{ min}^{-1}$

b) Para 60 min, tem-se:

Em t = 0: $\ln (a) = 0,5 \therefore a = 1,65 \text{ mol L}^{-1}$

Utilizando a equação 1 e considerando t = 60 min, tem-se:

$\ln (a-x) = -2,5 \therefore (a-x) = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$

Se $(a-x) = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$ e $a = 1,65 \text{ mol L}^{-1} \therefore x = 1,57 \text{ mol L}^{-1}$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

5ª Questão: Dispõe-se de soluções aquosas de CH_3COONa , HCl , NaClO , HCN e NaCN , todas a $25\text{ }^\circ\text{C}$, na concentração de $0,10\text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH de todas as soluções, coloque em ordem CRESCENTE de acidez e indique as soluções que podem ser utilizadas na preparação de uma solução tampão.

I) CH_3COONa II) HCl III) NaClO IV) HCN V) NaCN

RESPOSTA:

I) $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w \cdot c_s / K_a}$ $[\text{OH}^-] = 0,75 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 5,12$ **pH = 8,88**

II) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ **pH = 1,00**

III) $[\text{OH}^-] = 2,7 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 3,57$ **pH = 10,43**

IV) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = 0,38 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ **pH = 5,42**

V) $[\text{OH}^-] = 0,81 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ $\text{pOH} = 2,09$ **pH = 11,91**

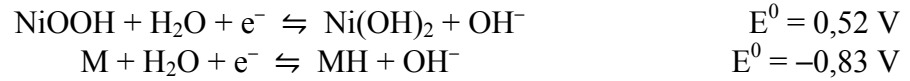
ordem CRESCENTE de acidez: V < III < I < IV < II

As soluções de HCN e NaCN que podem ser utilizadas na preparação de uma solução reguladora de pH ácido, são porque são respectivamente ácido fraco e seu sal e esta mistura caracteriza uma solução tampão.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

6ª Questão: O funcionamento de baterias de níquel-hidreto metálico envolve as seguintes reações redox:



Para a bateria em análise, pede-se:

- a) o potencial padrão de eletrodo;
- b) a espontaneidade do processo.

OBS. Apresente os cálculos numéricos.

RESPOSTA:

$$\begin{array}{l} \text{a) } E^0_{(\text{célula})} = E^0_{(\text{cátodo})} - E^0_{(\text{ânodo})} \\ E^0_{(\text{célula})} = 0,52 \text{ V} - (-0,83 \text{ V}) \\ E^0_{(\text{célula})} = 1,35 \text{ V} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{b) } \Delta G^0_{(\text{célula})} = -nFE^0_{(\text{célula})} \\ \Delta G^0_{(\text{célula})} = -1 \times 96485,3329 \text{ C mol}^{-1} \times 1,35 \text{ V} \\ \Delta G^0_{(\text{célula})} = -130255 \text{ J mol}^{-1} \quad \therefore \text{ reação espontânea} \end{array}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

7ª Questão: A mistura de 1,6913 g do sal MCl_3 , onde M é um metal da 1ª série de transição, com excesso de gás CO resulta na formação, apenas, de 2,7885 g de um composto de coordenação hexa-coordenado (o excesso de CO é liberado na atmosfera). Sabendo que a reação de 1,6913 g de nitrato de prata com toda a massa do composto de coordenação obtido produz, apenas, um sal de nitrato e, exatamente, 1,4270 g de cloreto de prata, identifique o metal de transição e escreva a fórmula química do composto de coordenação hipotético. Admitindo rendimento de 100% em ambas as reações, apresente os cálculos numéricos (observe os algarismos significativos).

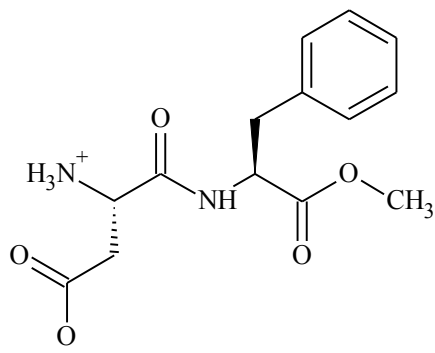
RESPOSTA:

De acordo com o enunciado da questão, a formação de 1,4270g de $AgCl$ ($9,9546 \times 10^{-3}$) a partir de 1,6913g de $AgNO_3$ ($9,9546 \times 10^{-3}$) indica uma estequiometria de 1:1, ou seja, a existência de um (1) íon Cl^- como contra íon, uma vez que as bases de Lewis constituintes da esfera de coordenação não experimentam dissociação. Assim, o composto de coordenação deve conter dois íons Cl^- na esfera de coordenação. Como se trata de um composto hexa-coordenado, o composto deve apresentar a formulação geral $[M(CO)_4Cl_2]Cl$. A partir das considerações de massa e carga, tem-se a relação em número de mols (n). A massa do metal pode ser deduzida a partir do sal de partida ou do composto de coordenação formado. Considerando a massa total do sal, 1,05868g correspondem a íons Cl^- e 0,6362g ao íon M^{3+} . Da razão $n = m/MM$, tem-se que a MM do íon M^{3+} é 63,55g/mol $\Rightarrow M = Cu$. Fórmula química do composto hipotético: $[Cu(CO)_4Cl_2]Cl$. OBS: $n = N^o$ de mols, $m =$ massa e $MM =$ massa molar.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

8ª Questão: O aspartame é comercializado em sua forma enantiomérica pura.

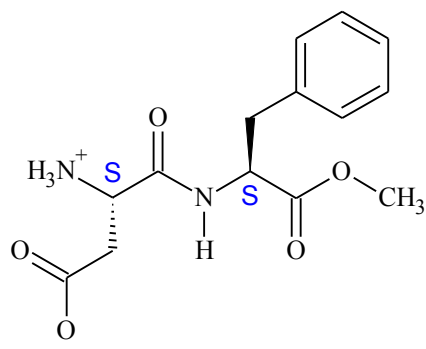


Para essa molécula, pede-se:

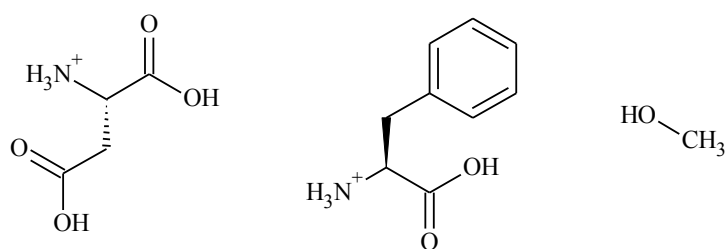
- a designação (*R,S*) para todos os carbonos estereogênicos presentes;
- os produtos resultantes da hidrólise ácida.

RESPOSTA:

a)



b)



(1)

(2)

(3)

MATERIAL SUPLEMENTAR

$$k = \frac{a_0 - a}{t}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x}$$

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i c_{\text{produtos}}^{v_i}}{\prod_i c_{\text{reagentes}}^{v_i}}$$

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$F = 96485,3329 \text{ C mol}^{-1}$$

$$d_{\text{etanol}} = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$$

$$d_{\text{água}} = 1,00 \text{ g mL}^{-1}$$

$$k_c = -1,86 \text{ }^\circ\text{C molal}^{-1}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_a(\text{HClO}) = 1,3 \times 10^{-8}$$

$$K_a(\text{HCN}) = 1,5 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_a}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

$$\Delta T_c = (i) \cdot k_c \cdot (\text{molalidade})$$