



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)/2017.1**

## **MESTRADO**

**Data: 06/12/2016 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:** A partir dos dados fornecidos abaixo, utilize o ciclo de Born-Haber (desenhe ou escreva as etapas reacionais) para calcular o valor da variação de entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^0$ ) do composto cloreto de magnésio.

Etapa	* $\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Etapa	* $\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Sublimação do metal	150	Dissociação da molécula Cl <sub>2</sub>	242
1ª energia de ionização	735	Afinidade eletrônica	349
2ª energia de ionização	1445	Formação do retículo cristalino	2326

**\*Valores em módulo**

Resposta:

Reação global:  $\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$

Etapa	Reação	Variação de entalpia padrão ( $\Delta H^0$ em kJ mol <sup>-1</sup> )
Sublimação	$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg(g)}$	$\Delta H_{(\text{SUB})}^0 = + 150$
1ª energia de ionização	$\text{Mg(g)} \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + 1\text{e}^-$	$(1^\text{a})\Delta H_{(\text{EI})}^0 = + 735$
2ª energia de ionização	$\text{Mg}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 1\text{e}^-$	$(2^\text{a})\Delta H_{(\text{EI})}^0 = + 1445$
Dissociação	$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H_{(\text{DIS})}^0 = + 242$
Afinidade eletrônica	$2\text{Cl}(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{g})$	$2 \times (\Delta H_{(\text{AE})}^0) = 2(-349) = -698$
Formação do retículo cristalino	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	$U = - 2326$
Reação Global	$\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	$\Delta H_f^0 = - 452,0$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**2ª Questão:** A pressão osmótica de uma solução aquosa de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) é 24,40 atm, a 25 °C. Calcule a temperatura de congelamento desta solução sabendo que sua densidade é 1,12 g/mL. Considere a idealidade do fator de van't Hoff.

Resposta:

$$\Pi = i.M.R.T, \text{ logo } M = \Pi / (i.R.T) = 24,4 / (3.0,082.298) = 0,33 \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, a cada 1000 mL desta solução temos 0,33 mols de  $\text{CaCl}_2$  (MM= 111 g/mol) ou 36,63 g de  $\text{CaCl}_2$ .

A densidade desta solução é 1,12 g/mL (1120 g de solução em 1000 mL de solução), logo de 1120 g de solução temos 36,63 g de  $\text{CaCl}_2$  e 1083 g de água.

Para se calcular temperatura de congelamento temos que calcular molalidade desta solução (Molalidade ( $m$ ) =  $n/m(\text{solvente em kg})$ ). Assim teremos,

$$\text{Molalidade } (m) = 0,33 \text{ mol de } \text{CaCl}_2 / 1,083 \text{ kg solvente} = 0,30 \text{ mol kg}^{-1}$$

Logo,

$$\Delta T = i.K_c.m, \text{ então temos } 3.1,85.0,30 = 1,67 \text{ }^\circ\text{C}$$

Desta forma teremos a temperatura de congelamento para essa solução de -1,67 °C.

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**3ª Questão:** Knowing that the normal boiling points of HI, CH<sub>4</sub> and HF are observed, respectively, at -35.1; -161.5 and +19.7 °C, place the species in order of increasing intermolecular force. *Justify your answer.*

Resposta: CH<sub>4</sub> < HI < HF

CH<sub>4</sub>: molécula apolar → (dipolo induzido — dipolo induzido);

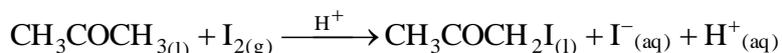
HI: molécula polar → (dipolo permanente — dipolo permanente);

HF: molécula polar → (dipolo permanente — dipolo permanente) + (ligações de hidrogênio)

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**4ª Questão:** A reação entre acetona e iodo é catalisada por ácidos, como representada abaixo:



Para determinar a ordem desta reação com relação a cada um dos reagentes, foi estudada, a 25 °C, a velocidade de desaparecimento do iodo em várias concentrações iniciais dos reagentes, obtendo-se os resultados tabelados abaixo:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{I}_2] / \text{mol L}^{-1}$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
1	1,70	0,005	0,000119
2	1,70	0,010	0,000238
3	3,40	0,005	0,000238

Em função dos dados apresentados, pede-se:

- a) a ordem da reação com relação a acetona e iodo;
- b) a equação cinética diferencial da velocidade da reação;
- c) a constante de velocidade da reação.

Resposta:

a) Mantendo  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  constante,  $[\text{I}_2]$  duplica  $\Rightarrow v$  duplica  $\therefore$  ordem 1 com relação a  $\text{I}_2$   
mantendo  $[\text{I}_2]$  constante,  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  duplica  $\Rightarrow v$  duplica  $\therefore$  ordem 1 com relação a  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

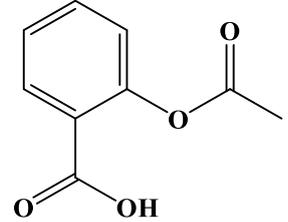
$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$$

c) Sabendo que  $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$  e substituindo quaisquer dos resultados dos experimentos de 1 a 3, tem-se que  $k = 0,014 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

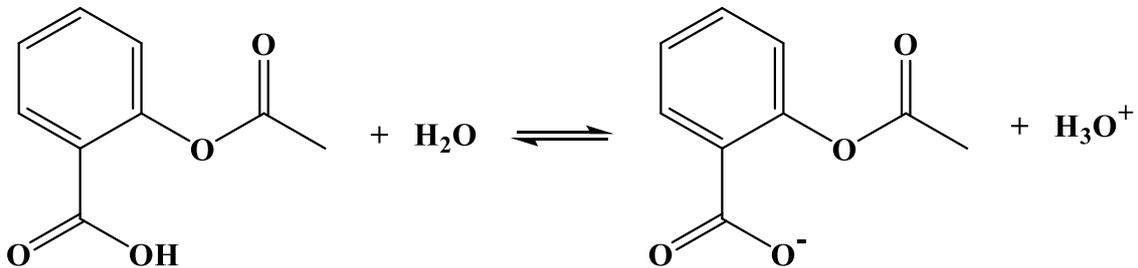
**5ª Questão:** O ácido acetilsalicílico (estrutura ao lado), um composto usado como analgésico, pode ser absorvido no estômago, cujo pH é 2,0. Apresente a reação de dissociação ácida desta espécie e indique a forma (protonada ou desprotonada) em que a mesma é absorvida neste meio.



Ácido acetilsalicílico (pKa = 3,5)

Resposta:

Reação de dissociação:



Em pH 2,0, no estômago, a elevada concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  desloca o equilíbrio da reação de dissociação ácida do ácido acetilsalicílico para a esquerda, favorecendo, assim, a forma protonada.

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**6ª Questão:** A 298 K, o potencial de eletrodo para a reação  $\text{AgCl}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$  é 0,322 V. Admitindo que a pressão do  $\text{H}_2$  é igual a 1,0 atm, que  $a_{\text{H}^+} \cong a_{\text{Cl}^-}$  e que o coeficiente de atividade igual a 1, calcule o pH desta solução.

Resposta:

Reação global balanceada:  $2\text{AgCl}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{Cl}^-_{(aq)}$

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

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

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

Sabendo que:  $K_{\text{eq}} = (a_{\text{H}^+})^2 \times (a_{\text{Cl}^-})^2$  e considerando  $a_{\text{H}^+} \cong a_{\text{Cl}^-}$ , tem-se  $K_{\text{eq}} = (a_{\text{H}^+})^4 = [\text{H}^+]^4$ .

Pela equação de Nernst, tem-se:

$$E_{\text{cel}} = E^0_{\text{cel}} - \frac{0,0592}{2} \log[\text{H}^+]^4$$

$$E_{\text{cel}} = E^0_{\text{cel}} - \frac{4 \times 0,0592}{2} \log[\text{H}^+] \quad \therefore \quad 0,322 \text{ V} = 0,222 \text{ V} - 0,1184(-\text{pH}) \quad \therefore \quad \text{pH} = 0,84$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**7ª Questão:** Considere compostos de Co(III) e Pt(II ou IV) que contêm apenas (*e necessariamente*) NH<sub>3</sub> e Cl<sup>-</sup> coordenados ao centro metálico. Assumindo as condições existentes no tempo de Alfred Werner (~1893) e considerando os dados da tabela abaixo para 1 mol dos complexos, indique a formulação correta dos compostos. OBS: Pt(II) tem número de coordenação 4; Co(III) e Pt(IV) têm números de coordenação 6.

Complexo	n (AgCl)*	Número de íons	Formulação correta
(I)	2	3	
(II)	0	0	
(III)	1	2	
(IV)	2	3	

n = número de mol.

\*AgCl: Produto formado a partir da reação do complexo com nitrato de prata em meio aquoso (assuma rendimento de 100%).

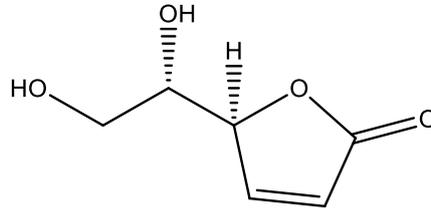
Resposta:

Complexo	n (AgCl)	Número de íons	Formulação correta
(I)	2	3	[CoCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub> ou [Pt <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>
(II)	0	0	[CoCl <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] ou [Pt <sup>IV</sup> Cl <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ou [Pt <sup>II</sup> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
(III)	1	2	[Pt <sup>II</sup> Cl(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl ou [Pt <sup>IV</sup> Cl <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl ou [CoCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl
(IV)	2	3	[Pt <sup>IV</sup> Cl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ou [CoCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>

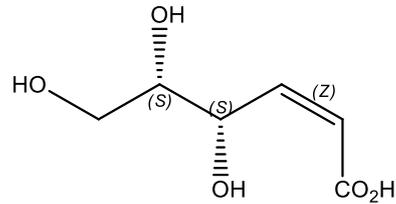
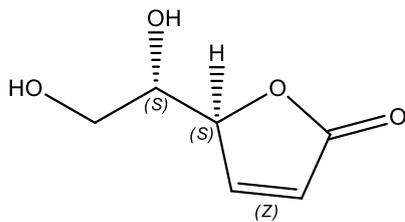
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

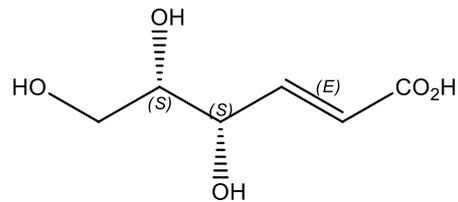
**8ª Questão:** Desenhe a estrutura química e dê o nome sistemático (IUPAC) para o produto de hidrólise do ácido ascórbico e de um possível diastereoisômero deste produto.



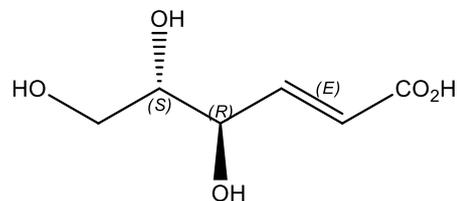
Resposta:



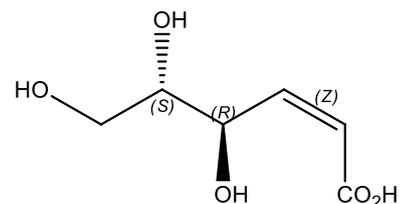
ácido (4*S*,5*S*,2*Z*)-4,5,6-trihidroxihex-2-enoico



ácido (4*S*,5*S*,2*E*)-4,5,6-trihidroxihex-2-enoico



ácido (4*R*,5*S*,2*E*)-4,5,6-trihidroxihex-2-enoico



ácido (4*R*,5*S*,2*Z*)-4,5,6-trihidroxihex-2-enoico

A primeira estrutura e uma das demais compõem a resposta.