



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)/2016.1**

## **MESTRADO**

**Data: 18/01/2016 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**

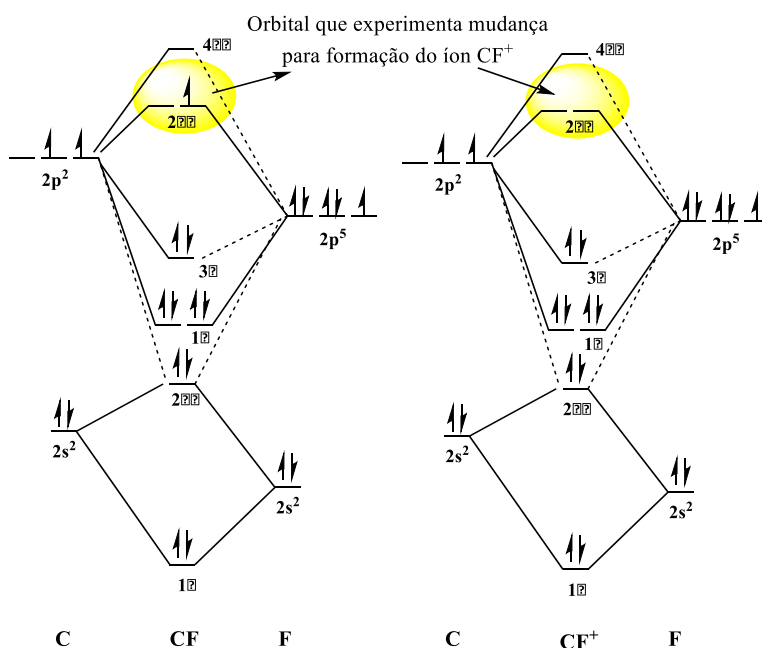
**CÓDIGO:**

**1ª Questão:** Sabendo que os comprimentos de ligação das espécies CF e CF<sup>+</sup> são, respectivamente, 1,291 Å e 1,173 Å, pede-se:

- a explicação dos diferentes comprimentos de ligação com base no diagrama qualitativo de energia de orbitais moleculares. Apresente o(s) diagrama(s);
- o caráter magnético das duas espécies.

**Resolução**

- De acordo com os diagramas apresentados abaixo, a retirada de um elétron para formação do íon CF<sup>+</sup> ocorre em um orbital anti-ligante (2π\*) da molécula neutra resultando em um aumento da ordem de ligação (OL) de 2,5 na molécula de CF para 3,0 no íon CF<sup>+</sup>. O maior valor de OL justifica o menor comprimento de ligação observado para o íon CF<sup>+</sup>.
- Ainda de acordo com os diagramas apresentados abaixo, a molécula de CF é paramagnética (um elétron não emparelhado nos orbitais 2π\*) e o íon CF<sup>+</sup> é diamagnético (todos os elétrons estão emparelhados).



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**2ª Questão:** Calculate the concentration and pH of an aqueous solution containing 6.32 g of acetic acid ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) per liter.  $K_{a(\text{H}_3\text{CCOOH})} = 1.8 \times 10^{-5}$ .

**Resolução**

Número de mol de ácido acético =  $6,32 \text{ g} / 60 \text{ g/mol} = 0,105 \text{ mol}$  de ácido em 1 litro de solução  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{CCOOH}] = 0,105 \text{ mol/L}$ .

| REAÇÃO     | $\text{H}_3\text{CCOOH}_{(aq)}$<br>+ | $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | $\leftrightarrow$ | $\text{H}_3\text{CCOO}^-_{(aq)}$ + | $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |
|------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| INÍCIO     | 0,105                                |                            |                   | 0                                  | 0                             |
| VARIAÇÃO   | -x                                   |                            |                   | +x                                 | +x                            |
| EQUILÍBRIO | 0,105 -x                             |                            |                   | x                                  | x                             |

ADMITINDO :  $0,105 - x = 0,105$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{CCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,105} \Rightarrow x^2 = 1,89 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow x = 1,37 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$0,105 \text{ mol/L} \quad \text{----} 100\%$$

$$1,37 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \text{----} x \Rightarrow 1,3\% \text{ (aproximação é válida)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,37 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 2,86$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

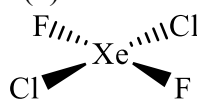
**3ª Questão:** Você e seu companheiro de laboratório sintetizaram um composto de formulação  $\text{XeCl}_2\text{F}_2$ . O seu composto é líquido e o do seu colega é um gás (nas mesmas condições de temperatura e de pressão). Explique como dois compostos com mesma fórmula química podem existir em diferentes fases nas mesmas condições de pressão e temperatura.

**Resolução**

Dois isômeros geométricos, cis (a) e trans (b), são possíveis para a formulação  $\text{XeCl}_2\text{F}_2$ . O estudante que sintetizou a molécula (a) obteve o composto líquido ao passo que a molécula (b) corresponde ao gás. As diferentes fases devem-se às diferentes forças intermoleculares: forças de dipolo permanente (forte interação intermolecular), estrutura (a), e forças de dispersão (fraca interação intermolecular), estrutura (b).



(a)



(b)

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

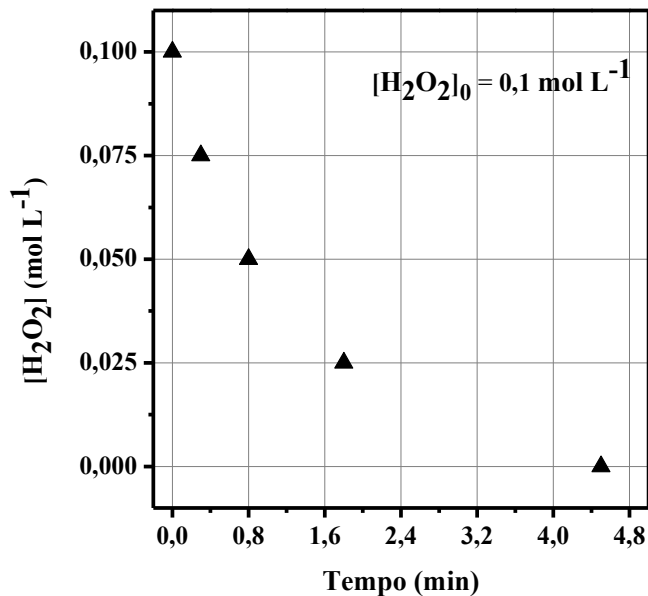
**4ª Questão:** O gráfico ao lado representa a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio a água e oxigênio molecular a 20 °C. Sabendo que o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) da reação independe da concentração inicial, pede-se os valores de:

- a) tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ , em min);
- b) constante de velocidade ( $k$ ).

**Resolução**

A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, representada pela equação  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ , é uma reação de primeira ordem, uma vez que independe da concentração inicial. O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) corresponde ao tempo necessário para que a concentração de uma dada espécie atinja metade do valor da concentração inicial.

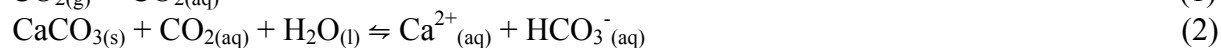
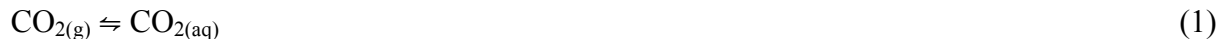
Assim, de acordo com o gráfico apresentado,  $t_{1/2} = 0,8 \text{ min}$  (a);  $k = 0,866 \text{ min}^{-1}$  (b). Para  $t = t_{1/2}$ ,  $[\text{A}] = ([\text{A}]_0)/2$ , logo  $k = [\ln(2)]/t_{1/2} \Rightarrow k = 0,866 \text{ min}^{-1}$ .



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**5ª Questão:** Os recifes de corais são formados pelo acúmulo de esqueletos calcários de corais nos oceanos. Considerando os equilíbrios das Equações 1 e 2:



Justifique como a formação de recifes de corais será favorecida ou desfavorecida:

- a) pelo aumento da temperatura dos oceanos;
- b) pelo aumento da poluição do ar por dióxido de carbono.

**Resolução**

- a) O aumento da temperatura reduz a solubilidade do gás dióxido de carbono na água do mar (deslocamento da Equação 1 para a esquerda). Portanto, ocorre a redução da concentração de dióxido de carbono dissolvido, o que desloca a Equação 2 para a esquerda, favorecendo a formação dos corais.
- b) O aumento da concentração do gás dióxido de carbono, desloca o equilíbrio da Equação 1 para a direita aumentando a dissolução de dióxido de carbono na água do mar. Consequentemente, a Equação 2 também é deslocada para a direita, o que desfavorece a formação dos corais.

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**6ª Questão:** A reação  $\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  acontece em uma célula eletroquímica a 25 °C, com a pressão do  $\text{H}_{2(\text{g})}$  igual a 1 bar e com as concentrações de  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  e  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  iguais a 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A partir destas informações e dos dados termodinâmicos listados no quadro abaixo, calcule a voltagem da célula.

| Espécie                     | Energia de Gibbs padrão de formação ( $\Delta_f G^\circ$ ) / kJ mol <sup>-1</sup> |
|-----------------------------|---|
| $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  | -109,7  |
| $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ | -131,5  |

**Resolução**

1. Cálculo do potencial de eletrodo padrão da reação

$$\Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ (\text{Cl}^-) - 2 \Delta_f G^\circ (\text{AgCl})$$

$$\Delta_r G^\circ = 2(-131,5) - 2(-109,7) = -43,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta \varepsilon^0 = - \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = - \left( \frac{-43600}{2 \times 96500} \right) = 0,225 \text{ V}$$

2. Cálculo do potencial de eletrodo da reação

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{C_{\text{H}^+}^2 C_{\text{Cl}^-}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\Delta \varepsilon = 0,225 - 0,0295 \log \frac{(0,01)^2 (0,01)^2}{1} = 0,461 \text{ V}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**7ª Questão:** Questão baseada no ENADE 2011. Cloreto de cobalto(III),  $\text{CoCl}_3$ , e amônia,  $\text{NH}_3$ , foram colocados para reagir nas seguintes proporções estequiométricas: reação I (1:6), reação II (1:5) e reação III (1:4). Admitindo um rendimento de 100%, as soluções dos produtos formados foram tituladas com solução de  $\text{AgNO}_3$  e o resultado do procedimento indicou a existência, respectivamente, de três, dois e um íon cloreto titulável nos produtos das reações I, II e III. Adicionalmente, após isolamento dos produtos, verificou-se que uma das reações produziu dois isômeros geométricos resultando em um total de quatro produtos. Pede-se:

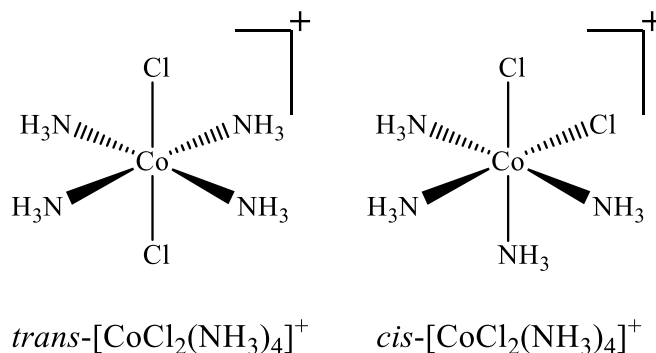
- as equações químicas que descrevem as reações (I), (II) e (III);
- as representações geométricas dos isômeros.

**Resolução**

(a) Na representação de um composto de coordenação, as espécies dentro do colchete encontram-se na esfera de coordenação do metal e não são passíveis de titulação. Dessa forma, apenas os íons que atuam como contra-íons e que são representados fora dos colchetes podem ser titulados, uma vez que experimentam dissociação.

| Reação | Equação Química  | Íons tituláveis ( $\text{Cl}^-$ ) |
|--------|--|-----------------------------------|
| (I)    | $\text{CoCl}_3(\text{aq}) + 6\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{s})$   | 3                                 |
| (II)   | $\text{CoCl}_3(\text{aq}) + 5\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2(\text{s})$ | 2                                 |
| (III)  | $\text{CoCl}_3(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}(\text{s})$ | 1                                 |

(b)





**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

- 8ª Questão:** Sabendo que a rotação específica do (R)-(-)-2-bromooctano é  $-36^\circ$ , pede-se:
- o percentual da composição de uma mistura de enantiômeros de 2-bromo-octano cuja rotação é  $+18^\circ$ ?
  - a estrutura química e o nome sistemático (IUPAC) do enantiômero em excesso.

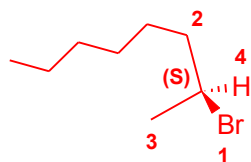
**Resolução**

(a)

$$\%e.e. = (+18^\circ / +36^\circ) * 100 = 50\% \text{ (S) } \therefore$$

$$\%c.m. = \%e.e + (\%e.e / 2) = 75\% \text{ (S) } \therefore 25\% \text{ (R)}$$

(b)



(S)-(+)-2-bromooctano

## MATERIAL SUPLEMENTAR

| Ordem | Lei de velocidade | Equação de concentração<br><i>versus</i> tempo |
|-------|-------------------|--|
| 0     | $v = k$           | $[A] = [A]_0 - kt$                             |
| 1     | $v = k[A]$        | $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$                       |
| 2     | $v = k[A]^2$      | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$         |

$[A]$  e  $[A]_0$  são as concentrações do reagente A no tempo  $t = t$  e  $t = 0$ , respectivamente.

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

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