



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

MESTRADO

Data: 19/07/2022 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:

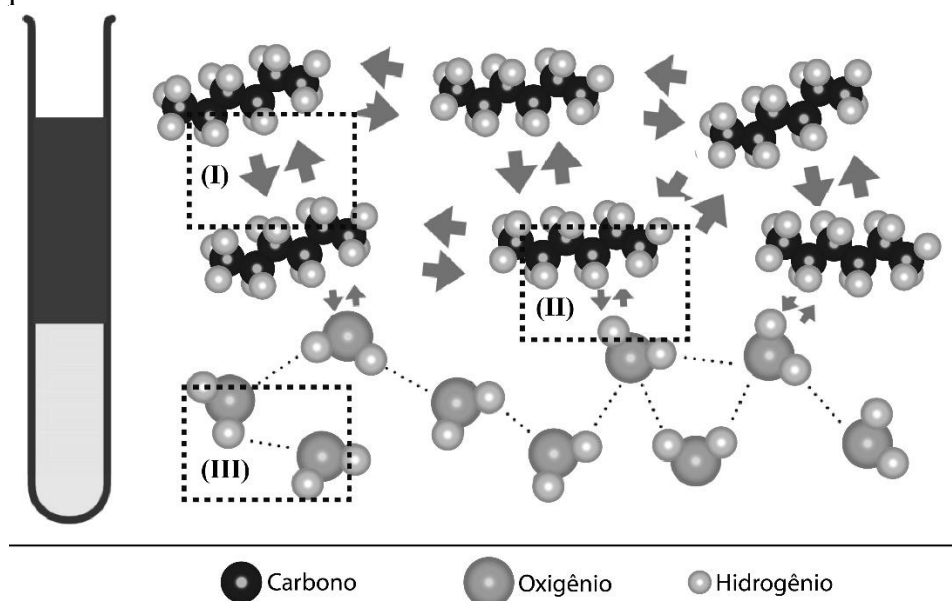
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

1ª Questão: As forças intermoleculares são responsáveis por uma série de propriedades dos compostos químicos como é o caso, por exemplo, da solubilidade. A figura a seguir ilustra algumas correlações moleculares entre substâncias presentes em uma mistura de dois líquidos.



Considerando a ilustração acima, pede-se:

- (a) as forças intermoleculares correspondentes às situações apresentadas em cada um dos três casos destacados nas regiões demarcadas por retângulos pontilhados [(I), (II) e (III)];
- (b) a explicação para a imiscibilidade dos líquidos.

- (a) Situação (I): Forças de dispersão de London (ou forças de dispersão ou forças de London)
Situação (II): Interações dipolo-dipolo induzido
Situação (III): Ligações de hidrogênio

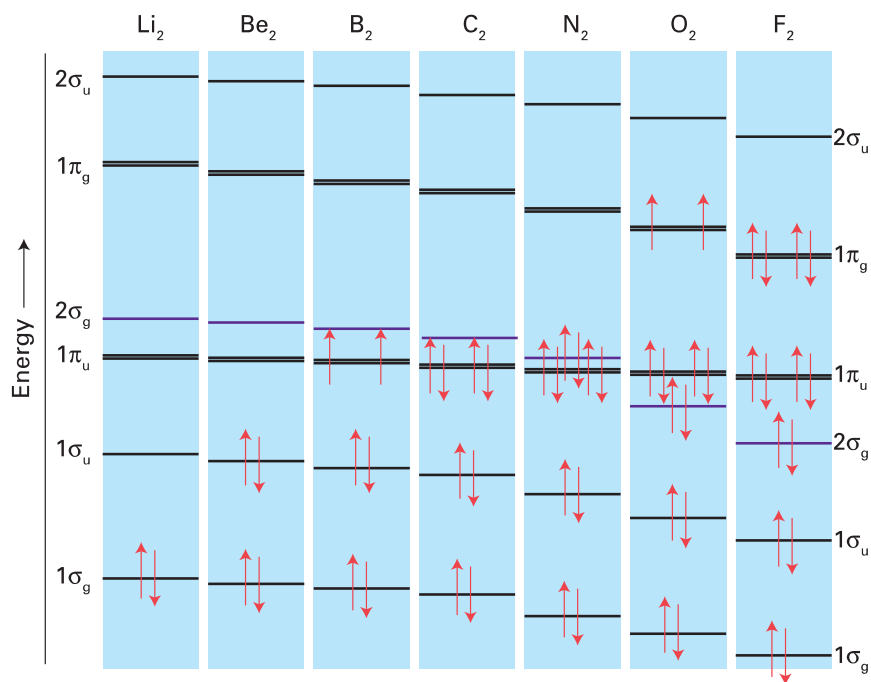
- (b) As forças intermoleculares entre moléculas do mesmo tipo, isto é, forças de dispersão de London entre as moléculas do composto apolar e as ligações de hidrogênio entre as moléculas do composto polar são mais intensas que as forças de interação existentes entre os diferentes compostos, isto é, entre as moléculas do composto polar e do composto apolar.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

2ª Questão: A ordem de energia dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período da Tabela Periódica (de Li_2 a N_2) experimenta uma inversão entre os orbitais $2\sigma_g$ e $2\pi_u$. Tomando como base a molécula hipotética de C_2 , indique qual medida experimental pode ser realizada de modo a verificar essa inversão. Justifique.

Considerando a espécie hipotética C_2 em que há inversão de energia entre os orbitais moleculares $2\sigma_g$ e $2\pi_u$, a mesma é diamagnética (ver diagrama de energia abaixo). Se não houvesse essa inversão, ou seja, se $2\sigma_g < 2\pi_u$, a molécula seria paramagnética. Portanto, uma medida de susceptibilidade magnética pode confirmar a inversão.



RESERVADO À COMISSÃO

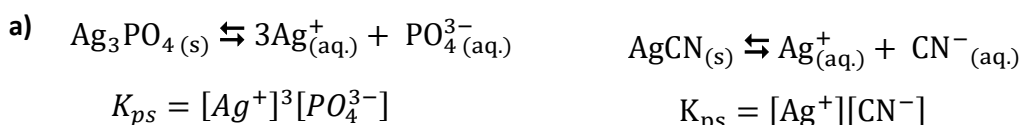
CÓDIGO:

3ª Questão: Baseado na equação de equilíbrio genérica de um sal pouco solúvel, $XA_{(s)} \rightleftharpoons X^{-}_{(aq)} + A^{+}_{(aq)}$, pede-se:

- as equações de solubilidade dos sais formados quando uma solução aquosa de íons Ag^{+} é adicionada a uma solução aquosa contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de íons PO_4^{3-} (fosfato) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CN^{-} (cianeto);
- o sal que precipita primeiro na solução do item (a);
- o valor de pAg necessário para iniciar a precipitação de cada um dos ânions na solução descrita no item a.

Necessária a apresentação de todos os cálculos de equilíbrio.

Dados: pK_{ps} (para Ag com fosfato) = 17,55 e pK_{ps} (para Ag com cianeto) = 15,66



b)

$$S_{Ag_3PO_4} = \sqrt[4]{\frac{2,82 \times 10^{-18}}{27}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad S_{AgCN} = \sqrt{2,19 \times 10^{-16}} = 1,5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$AgCN$ tem menor solubilidade. Assim, será o primeiro a precipitar com a adição de íons prata.

c)

$$[Ag^{+}]_{Ag_3PO_4} = \sqrt[3]{\frac{2,82 \times 10^{-18}}{0,01}} = 6,7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pAg = -\log 6,7 \times 10^{-6} = 5,18$$

$$[Ag^{+}]_{AgCN} = \frac{2,19 \times 10^{-16}}{0,01} = 2,2 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$pAg = -\log 2,2 \times 10^{-14} = 13,67$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

4ª Questão: Sabendo que uma dada reação de primeira ordem estará 24% completa em 19,7 minutos, calcule a constante de velocidade e o tempo para que a reação esteja 85,5% completa.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln(1 - 0,24) = -k(19,7 \text{ min})$$

$$k = 1,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(1,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})t$$

$$\ln(1 - 0,855) = -k(1,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})t$$

$$t = 139 \text{ min}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

5ª Questão: Para realizar um experimento em solução tampão aquosa ($\text{pH} \cong 9,0$) a 25°C , um analista dispõe das seguintes substâncias: $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, HCl e KOH . Baseando-se nestas informações, indique:

- a substância escolhida de modo a garantir a maior capacidade tamponante em torno do $\text{pH } 9,0$; OBS: Justifique utilizando as equações de equilíbrio ácido/base.
- a variação de pH de 1L de uma solução tampão $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ preparada com a substância escolhida no item (a), admitindo a adição de $0,001 \text{ mol}$ de um ácido forte. Considere que não há variação de volume pela adição do ácido.



Como temos os valores de pK_a , para os ácidos conjugados das bases disponíveis, podemos calcular os respectivos pK_b , e perceber que a base que fornecerá o pH mais próximo ao desejado é $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$

$$K_{a(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_3^+)} = 4,50 \times 10^{-10} \text{ e seu } K_{b(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)} = 2,22 \times 10^{-5}$$

E, portanto, quando $[\text{B}] = [\text{BH}^+]$ o pH será $9,35$



Como o tampão foi preparado para obter sua máxima capacidade tamponante e o tampão tem concentração de $0,01 \text{ mol/L}$, o efeito da adição do ácido forte será:

$$[\text{B}] = 0,01 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol de H}^+$$

$$[\text{BH}^+] = 0,01 \text{ mol} + 0,001 \text{ mol de H}^+$$

$$[\text{OH}^-] = 2,22 \times 10^{-5} \times \frac{[0,009]}{[0,011]} = 1,82 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 5,5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \dots \dots \text{pH} = \mathbf{9,26}$$

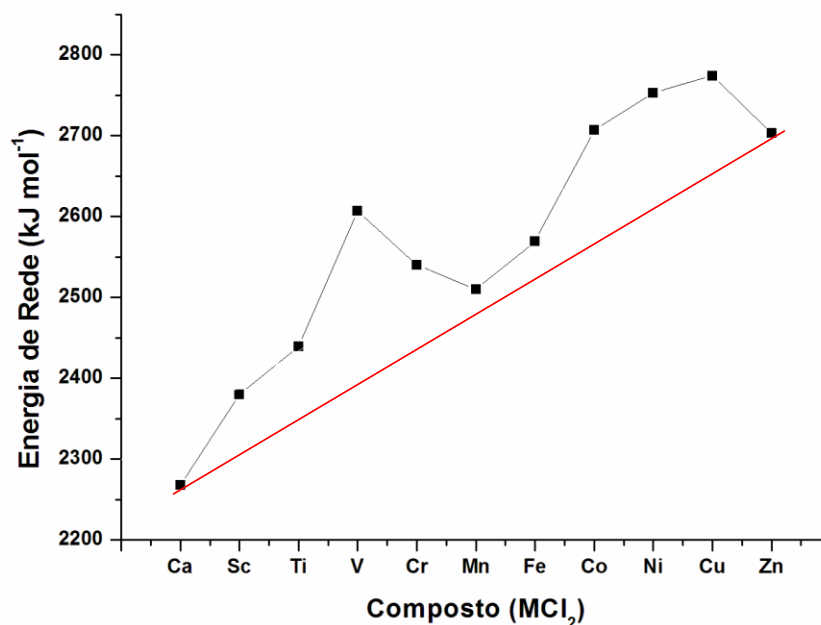
Variação do valor de pH : $\Delta\text{pH} = 9,35 - 9,26 = \mathbf{0,09}$ unidades de pH .

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

6ª Questão: O gráfico abaixo apresenta a variação da energia de rede para cloretos com íons metálicos do 3º período da Tabela Periódica. Utilizando argumentos da Teoria do Campo Cristalino (TCC), explique as afirmativas abaixo:

- o composto VCl_2 é o que mais se afasta da linearidade, enquanto os compostos $CaCl_2$, $MnCl_2$ e $ZnCl_2$ são os que mais se aproximam da linearidade;
- o fato do composto $ZnCl_2$ ser um sólido branco.



a) De acordo com a TCC, há uma relação direta entre energia de estabilização de campo cristalino (EECC) e energia de rede. Como todos os compostos em análise são de alto spin, tem-se os seguintes valores de EECC:

V^{2+} : $[Ar]3d^3$; EECC = $1,2\Delta_o$

Ca^{2+} : $[Ar]4s^2$; EECC = 0

Mn^{2+} : $[Ar]3d^5$; EECC = 0

Zn^{2+} : $[Ar]3d^{10}$; EECC = 0

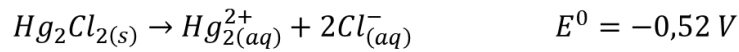
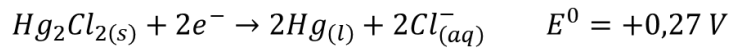
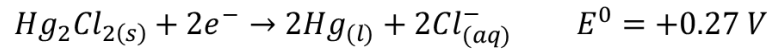
Os íons que mais se aproximam da linearidade são aqueles que possuem EECC igual a zero. A alta estabilidade do composto VCl_2 comparado aos demais, leva a um incremento na energia de rede afastando-o da linearidade.

b) O íon Zn^{2+} possui os orbitais 3d totalmente preenchidos, ou seja, não há possibilidade de transição de campo cristalino não havendo, portanto, absorção ou emissão de energia justificando a coloração do composto.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

7ª Questão: Using the data given below, calculate the value of the solubility product of Hg_2Cl_2 at 298 K.



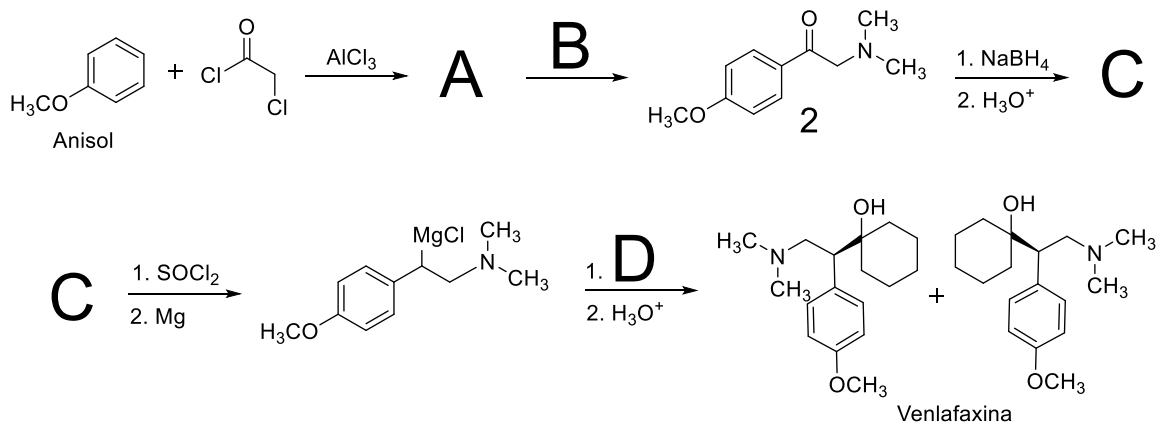
Sabendo-se que $\Delta G^0 = -nFE$ e $\Delta G^0 = -RT\ln K$, temos que:

$$\begin{aligned} -nFE &= -RT\ln K \\ 2 \times 96.500 \times (-0,52) &= 8,314 \times 298 \ln K \\ K &= 2,56 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

8ª Questão: A venlafaxina é uma droga antidepressiva da classe dos inibidores seletivos da recaptação da serotonina e da noradrenalina. Abaixo, é mostrada a rota sintética deste antidepressivo a partir do anisol.



Considerando a rota sintética apresentada acima, pede-se:

- os intermediários reacionais e reagentes necessários indicados pelas letras A, B, C e D;
- o mecanismo reacional para a obtenção do intermediário A;
- o nome da estrutura 2 de acordo com as normas da IUPAC;
- a estereoquímica das estruturas do racemato da venlafaxina.

