



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: 24/01/2023 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 substituição de um átomo de hidrogênio na molécula de C_6H_6 provoca uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas. Explique, em termos de forças intermoleculares, a variação do ponto de ebulição nos seguintes compostos: C_6H_6 (80 °C); C_6H_5Cl (132 °C); C_6H_5Br (156 °C) e C_6H_5OH (182°C).

Resposta:

Benzeno é um composto apolar e, portanto, possui força de dispersão de London que são forças mais fracas que a dipolo-dipolo presentes nos outros compostos, justificando seu menor ponto de ebulição.

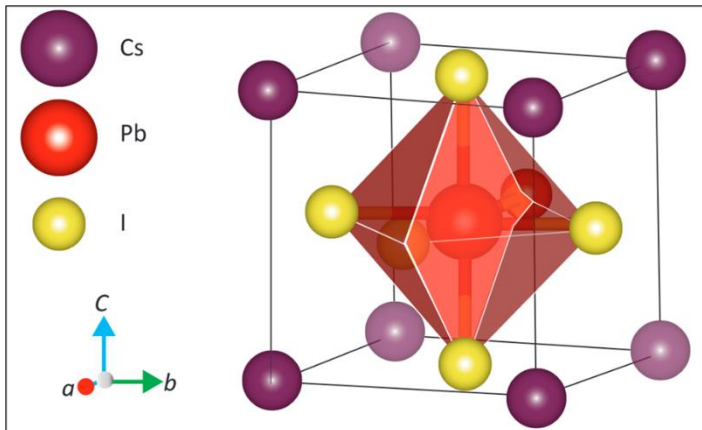
As outras moléculas são polares, possuem dipolo permanente e a intensidade do dipolo aumenta com o aumento da massa molar. Por isso, tem-se: C_6H_5Cl (132 °C) < C_6H_5Br (156 °C).

Apesar da menor massa molar comparada aos outros compostos polares, a molécula C_6H_5OH (182°C) forma ligação hidrogênio que é uma força mais forte que a dipolo-dipolo, por isso o maior ponto de ebulição.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

2ª Questão (baseada no ENADE 2021): Na busca de novos materiais capazes de realizar a conversão de luz solar em energia elétrica de baixo custo, foi descoberto o sal misto de iodeto de chumbo e césio. Este material é vantajoso porque pode ser obtido em temperatura próxima à ambiente e forma filmes nanométricos com excelente captação de luz. A célula unitária deste sal é mostrada na figura abaixo.



Com relação à estrutura desse sólido, pede-se:

- a fórmula mínima desse sal;
- A troca parcial do átomo de césio por alguns íons orgânicos diminui o custo de produção e aumenta tanto a eficiência de conversão de luz em energia, quanto à estabilidade do material, desde que a estrutura do sólido se mantenha. Considerando isso, aponte e

justifique duas condições para que essa substituição não provoque alteração da estrutura do material.

Resposta:

- CsPbI_3 ;
- espécie química a substituir o césio deve apresentar: (i) volume (ou raio) próximo ao do césio (ii) mesma carga

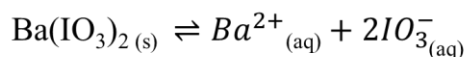
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

3ª Questão: When a solution of iodate ions (IO_3^-) is added to a solution containing equal concentrations of Ba^{2+} and Ce^{3+} , the respective salts (of low solubility) can be produced. Based on the equations and equilibrium constants, which of the salts should precipitate out first? *Explain.*

Additional information: $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($K_{\text{ps}} = 1.5 \times 10^{-9}$); $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ ($K_{\text{ps}} = 3.2 \times 10^{-10}$)

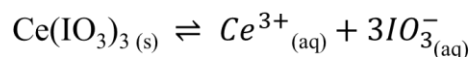
Resposta:



$$K_{\text{ps}} = (\text{Ba}^{2+})(\text{IO}_3^-)^2$$

$$K_{\text{ps}} = s(2x)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \times 10^{-9}}{4}} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$K_{\text{ps}} = (\text{Ce}^{3+})(\text{IO}_3^-)^3$$

$$K_{\text{ps}} = s(3x)^3 = 27s^4$$

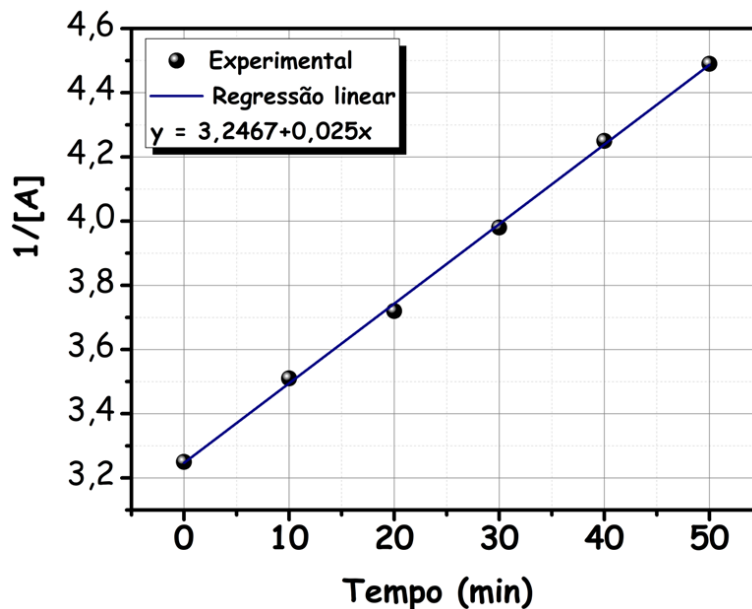
$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{ps}}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{3,2 \times 10^{-10}}{27}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

O sal $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ é o mais insolúvel e será, portanto, o primeiro a precipitar na solução.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

4ª Questão: Uma reação química com um único reagente A segue a cinética representada no gráfico abaixo. Com base nesse resultado, determine a constante de velocidade e calcule o tempo de meia-vida.



De acordo com os dados apresentados, a reação tem a seguinte

Lei de Velocidade:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

cuja integração resulta em: $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{A_0}$

Logo, a constante de velocidade (k) será o coeficiente angular da equação a reta obtida por regressão linear. Assim, $k = 0,025 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Para determinar o tempo de meia-vida, são necessários os valores de k e de A_0 . A partir do coeficiente linear da equação da reta, tem-se: $A_0 = (3,2467)^{-1} = 0,3080 \text{ mol L}^{-1}$.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de uma reação de segunda ordem contendo apenas um reagente A é calculado por:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(0,025 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})(0,3080 \text{ mol L}^{-1})} = 130 \text{ min}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

5ª Questão: Calcule o volume de amônia concentrada ($14,8 \text{ mol L}^{-1}$) e a massa de cloreto de amônio que são necessários para preparar 100 mL de uma solução tampão (pH 10,00), sabendo que a concentração final do sal deve ser de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$.

Dados: $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$; $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Cálculo da quantidade do sal: 100 mL de NH_4Cl $0,200 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 100 \text{ mL} = 20 \text{ mmol}$

$$\Rightarrow m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 20 \text{ mmol} \times 53,5 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = \mathbf{1,07 \times 10^3 \text{ mg de NH}_4\text{Cl}}$$

Cálculo do volume da amônia: $1,0 \times 10^{-10} = 5,75 \times 10^{-10} \frac{0,20}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \mathbf{1,15 \text{ mol/L}}$

Por diluição: $V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 1,15 \text{ mol/L}}{14,8 \text{ mol/L}} = \mathbf{7,77 \text{ mL de NH}_3}$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

6ª Questão: Indique, dentre os complexos a seguir, aqueles que podem apresentar distorção de Jahn-Teller: $[\text{CrI}_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$, onde ox = oxalato. Justifique sua resposta.

Resposta:

Complexos com assimetria de configuração eletrônica nos níveis t_{2g} e e_g podem apresentar distorção de Jahn-Teller, sendo mais intensa nos níveis e_g . Dentre os apresentados:

$[\text{CrI}_6]^{4-}$: Cr(III); d^4 alto spin – pode apresentar distorção de Jahn-Teller intensa

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$: Cr(II) d^4 baixo spin – pode apresentar fraca distorção Jahn-Teller

$[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$: Mn(III) d^4 alto spin – pode apresentar distorção de Jahn-Teller intensa

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

7ª Questão: A medida da voltagem da célula descrita pelo seguinte diagrama: $Zn(s)|Zn^{2+}(aq; 1,0 \text{ mol L}^{-1}) || 2H^+(aq; X \text{ mol L}^{-1}) | H_2(g; 1,0 \text{ bar})$ é de 0,54 V a 25 °C. Calcule o pH da solução a 25 °C. OBS: X é a concentração molar de íons H^+ .

Resposta:

A equação de Nernst deve ser aplicada à reação global da célula: $Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}] p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Substituindo os valores apresentados no diagrama de célula e no enunciado da questão:

$$0,54 \text{ V} = 0,76 \text{ V} - \frac{(8,314 \text{ C V mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \ln \frac{(1 \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ bar})}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = 1,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1,85 \times 10^{-4})$$

$$pH = 3,73$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

8ª Questão: O sistema de nomenclatura IUPAC tem como objetivo garantir que o nome de uma substância esteja associado a uma única estrutura química. Levando em consideração os descritores estereoquímicos presentes, represente a estrutura química da molécula denominada:

(2R,4R,7S,5Z)-4-ciano-2-(dimetilamino)-7-metoxi-3-oxooct-5-enoato de ciclopropila

RESPOSTA

