



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

EXAME SELETIVO PARA INGRESSO
NO CURSO DE MESTRADO/DOUORADO EM QUÍMICA – EDITAL 02/2016

INSTRUÇÕES:

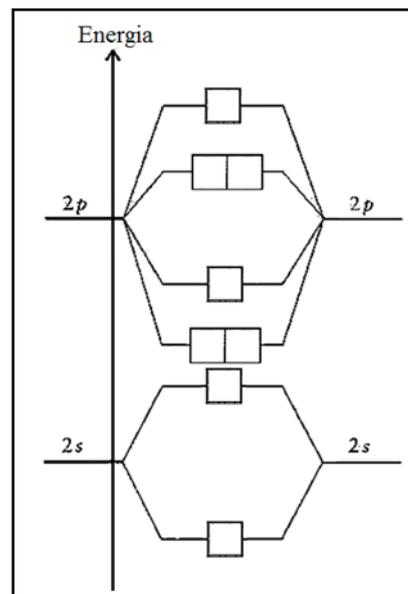
- Utilizar caneta esferográfica **AZUL** ou **PRETA**;
- **UTILIZE** os espaços delimitados para responder as questões;
- A identificação na folha de resposta será feita exclusivamente através do código sorteado, onde **QUALQUER** outro tipo de identificação ou o **ESQUECIMENTO** do preenchimento do código na folha de resposta implicará na **ANULAÇÃO** automática da sua questão;
- **É** permitido o uso de calculadoras científicas;
- **NÃO** será permitido ao candidato durante a realização da prova escrita ausentar-se do local da prova, bem como a utilização de celular, notebook ou qualquer outro aparelho eletrônico.

Tabela Periódica dos Elementos

1A		2A		3B-10B										3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1 H Hidrogênio 1,00794		3 Li Lítio 6,941	4 Be Berílio 9,012182																	2 He Hélio 4,002602
		11 Na Sódio 22,989768	12 Mg Magnésio 24,305	21 Sc Escândio 44,955912	22 Ti Titânio 47,867	23 V Vanádio 50,9415	24 Cr Cromo 51,9961	25 Mn Manganês 54,938045	26 Fe Ferro 55,845	27 Co Cobalto 58,933195	28 Ni Níquel 58,6934	29 Cu Cobre 63,546	30 Zn Zinco 65,38	31 Al Alumínio 26,9815386	32 Si Silício 28,0855	33 P Fósforo 30,973762	34 S Enxofre 32,065	35 Cl Cloro 35,453	36 Ar Argônio 39,948	
		19 K Potássio 39,0983	20 Ca Cálcio 40,078	39 Y Ítrio 88,90585	40 Zr Zircônio 91,224	41 Nb Nióbio 92,90638	42 Mo Molibdênio 95,96	43 Tc Tecnécio (98)	44 Ru Rutênio 101,07	45 Rh Ródio 102,9055	46 Pd Paládio 106,42	47 Ag Prata 107,8682	48 Cd Cádmio 112,411	49 In Índio 114,818	50 Sn Estanho 118,71	51 Sb Antimônio 121,76	52 Te Telúrio 127,5	53 I Iodo 126,90447	54 Xe Xenônio 131,29	
		37 Rb Rubídio 85,4678	38 Sr Estrôncio 87,62	57-71 * Lantânio	72 Hf Háfio 178,49	73 Ta Tântalo 180,94788	74 W Tungstênio 183,84	75 Re Rênio 186,207	76 Os Ósmio 190,23	77 Ir Iridio 192,217	78 Pt Platina 195,084	79 Au Ouro 196,966569	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Tálio 204,3833	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,9804	84 Po Polônio (209)	85 At Astató (210)	86 Rn Radônio (222)	
		87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89-103 ** Actínio	104 Rf Rutherfordio (267)	105 Db Dúbnio (268)	106 Sg Seabórgio (271)	107 Bh Bóhrio (272)	108 Hs Hássio (270)	109 Mt Meitnério (276)	110 Ds Darmstádio (281)	111 Rg Roentgênio (280)	112 Cn Copernício (285)	113 Uut Ununtrio (284)	114 Uuq Ununquécio (289)	115 Uup Ununpécio (288)	116 Uuh Ununhécio (293)	117 Uus Ununseptécio (294)	118 Uuo Ununoctécio (294)	
					57 La Lantânio 138,90547	58 Ce Cério 140,116	59 Pr Praseodímio 140,90765	60 Nd Neodímio 144,242	61 Pm Promécio (145)	62 Sm Samário 150,36	63 Eu Európio 151,964	64 Gd Gadolínio 157,25	65 Tb Térbio 158,92535	66 Dy Disprósio 162,5	67 Ho Hólmio 164,93032	68 Er Érbio 167,259	69 Tm Túlio 168,93421	70 Yb Ítrbio 173,054	71 Lu Lutécio 174,9668	
					89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232,03806	91 Pa Protactínio 231,03588	92 U Urânio 238,02891	93 Np Neptúnio (237)	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Americio (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Bergúlio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einstênio (252)	100 Fm Férmio (257)	101 Md Mendelécio (258)	102 No Nobélio (259)	103 Lr Laurêncio (262)	

Nº Atômico
Simbolo
Nome
Massa Atômica

1. (1,5) De acordo com a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 e indique os níveis de energia conforme o tipo de orbital do qual eles são oriundos, ou seja, se eles são orbitais σ ou π , e se são ligantes ou antiligantes. Sabe-se que a estrutura dos orbitais do íon diatômico heteronuclear CN^- é semelhante a do N_2 . Com base nisso, responda se a diferença de eletronegatividade do C e do N afeta o diagrama de níveis de energia do CN^- em relação ao do N_2 . Use essa informação para desenhar o diagrama de níveis de energia do CN^- . Nos orbitais moleculares, os elétrons têm maior probabilidade de estar no C ou no N? Por quê?



Na figura ao lado, temos um típico diagrama do orbital molecular de moléculas diatômicas homonucleares envolvendo átomos com número atômico de 3 a 5.

2. (1,0) Fundamente as seguintes observações:

- O ângulo de ligação em NCI_3 é quase 5 graus maior do que em NF_3 .
- A distância axial S-F em SOF_3 é maior que a distância S-F equatorial.
- Em $Te(CH_3)_2I_2$ os grupos metila estão em posições equatoriais, em vez de axiais.
- O ângulo de ligação O-S-O em $FSO_2(OCH_3)$ é maior do que em $FSO_2(CH_3)$

3. As águas residuais de uma estação de tratamento municipal apresentou pH igual á 7,88 e contém 2,00 mg de fosforo (M.A = 30,97 g/mol) por litro de água residual. O fósforo está presente como ácido fosfórico, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato e fosfato. As constantes de acidez para os três hidrogênios ionizáveis do ácido fosfórico são:

$$pK_{A1} = 2,23; pK_{A2} = 7,21; pK_{A3} = 12,32$$

a) Quais as espécies de fósforo estarão presentes em maior concentração no pH mencionado acima? (0,2 ponto)

b) Calcule a concentração das duas espécies mencionadas na letra “a” (Considere a concentração das demais espécies de fosforo como desprezíveis) (0,4 ponto)

c) De modo a purificar águas residuais, soluções contendo cátions metálicos são adicionadas. Esses cátions fazem com que os fosfatos sejam completamente precipitados. Dentre estes cátions, Fe^{3+} é comumente utilizado. A constante de solubilidade do $FePO_4$ é $9,91 \times 10^{-16}$. Qual a quantidade de Fe^{3+} deve ser adicionada em 1,00 L de águas residuais para diminuir a quantidade de fosforo de 2,00 mg L^{-1} para 0,5 mg L^{-1} ? Assumir que todo fósforo esta presente na forma de íons fosfato PO_4^{3-} . (0,4 ponto)

Equação:
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

4. Uma classe de compostos orgânicos conhecidos como 1,10-fenantrolinas, ou ortofenantrolinas, forma complexos estáveis com íons ferro (II) e alguns outros íons. O composto original tem um par de átomos de nitrogênio localizado em posições tais que cada um pode formar uma ligação covalente com o íon ferro (II). O complexo formado entre Fe (II) e 1,10-fenantrolina apresenta uma absorvidade molar de $1,1 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 510 nm, o comprimento de onda de máxima absorção. A partir dessas informações, calcule:

a) a absorbância de uma solução $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo quando medida em uma célula de 1,00 cm a 510 nm. (0,5 ponto)

b) a porcentagem de transmitância da solução do item (a). (0,3 ponto)

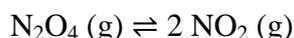
c) Em uma análise do teor de ferro (II) em uma amostra de medicamento, o valor da absorbância “verdadeiro” de uma solução deste complexo é de 0,980. Entretanto, essa amostra foi analisada em outro espectrofotômetro o qual apresentou uma porcentagem de luz espúria (P_s/P_0) de 0,75%. Qual é a absorbância A' que será medida? Qual é o erro relativo resultante? (0,7 ponto)

Equações: $A = \epsilon b c$ $T = \frac{P}{P_0}$ $A = \log \frac{P_0}{P}$ $A = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$

Observação: Na resolução da letra b), se por algum motivo você não conseguiu fazer a letra a) utilize o dado abaixo:

$$A = 0,505$$

5. Tetróxido de dinitrogênio forma uma mistura em equilíbrio como dióxido de nitrogênio segundo a equação:



1,00 mol de N_2O_4 foi colocado em um vaso vazio com um volume fixo de 24,44 litros. A pressão registrada após o equilíbrio ser atingido foi de 1,190 bar a uma temperatura de 298 K. Quando aquecido até 348 K, a pressão aumenta até um novo valor de equilíbrio de 1,886 bar.

a) Calcule a variação de energia livre de Gibbs padrão, ΔG^0 , da reação a 298 K, assumindo que os gases são ideais. (0,4 ponto)

b) Calcule a variação de energia de livre Gibbs padrão, ΔG^0 , da reação a 348 K, assumindo que os gases são ideais. (0,4 ponto)

c) Calcule a variação de entalpia padrão, ΔH^0 , e a variação de entropia padrão, ΔS^0 , da reação assumindo que elas não mudam significativamente com a temperatura. (0,7 ponto)

Dados:

$$\text{Equação dos gases ideais: } PV = nRT$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 1000 \text{ dm}^3$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta G^0 = -RT(\ln K_p)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Observação: Na resolução da letra c), se por algum motivo você não conseguiu fazer a letra a) e/ou a letra b), utilize os dados:

$$\text{A } 298 \text{ K, } \Delta G^0 = 10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\text{A } 348 \text{ K, } \Delta G^0 = -5,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

6. A 400 K, a conversão de um dado composto “A” em outro composto “B” (Reação: 1 A = 1 B) tem uma constante de velocidade igual a $5,0 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. A reação mencionada é de 1ª ordem. Realizando-se a conversão citada numa temperatura de 800 K e com uma concentração inicial de “A” a 0,1 mol/L, qual será a concentração em mol/L de “B”, 60 dias depois? (1,0 ponto)

Dados:

E_a = Energia de ativação = $5000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Equação de Arrhenius (combinada para duas temperaturas):

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Onde:

T = temperatura em Kelvins;

k = constante de velocidade

Lei de velocidade integrada para reações de primeira ordem:

$$[A]_{\text{FINAL}} = [A]_{\text{INICIAL}} \cdot e^{-kt}$$

Onde:

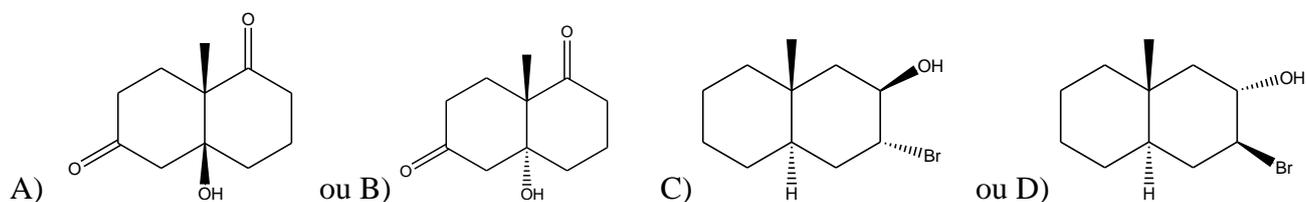
$[A]_{\text{FINAL}}$ = concentração final de A;

$[A]_{\text{INICIAL}}$ = concentração inicial de A;

k = constante de velocidade

t = tempo decorrido;

7. A Estereoquímica é um ramo da química de grande importância na formação e seleção dos produtos obtidos em uma reação química e principalmente na síntese de medicamentos. Nas reações abaixo diga quais compostos podem formar alcenos ou epóxidos quando em presença de uma base. Demonstre os produtos alcenos ou epóxidos obtidos das reações com OH^- . Justifique. (1,0 ponto).



8. O ácido Feist foi descoberto pelo químico Feist em 1893, através da reação demonstrada abaixo. **a)** Qual das estruturas a seguir representa a correta estrutura deste ácido: (A), (B) ou (C)? **b)** forneça a reação do ácido feist com NaOH. Forneça a reação do ácido feist com H⁺ e CH₃OH; **c)** O ácido feist apresenta quantos carbonos quirais? O ácido feist é uma molécula quiral? Apresenta atividade óptica? Os espectros de RMN H e ¹³C do ácido Feist foram obtidos utilizando-se o solvente deuterado dimetil sulfóxido (DMSO). Justifique. (1,5 ponto)

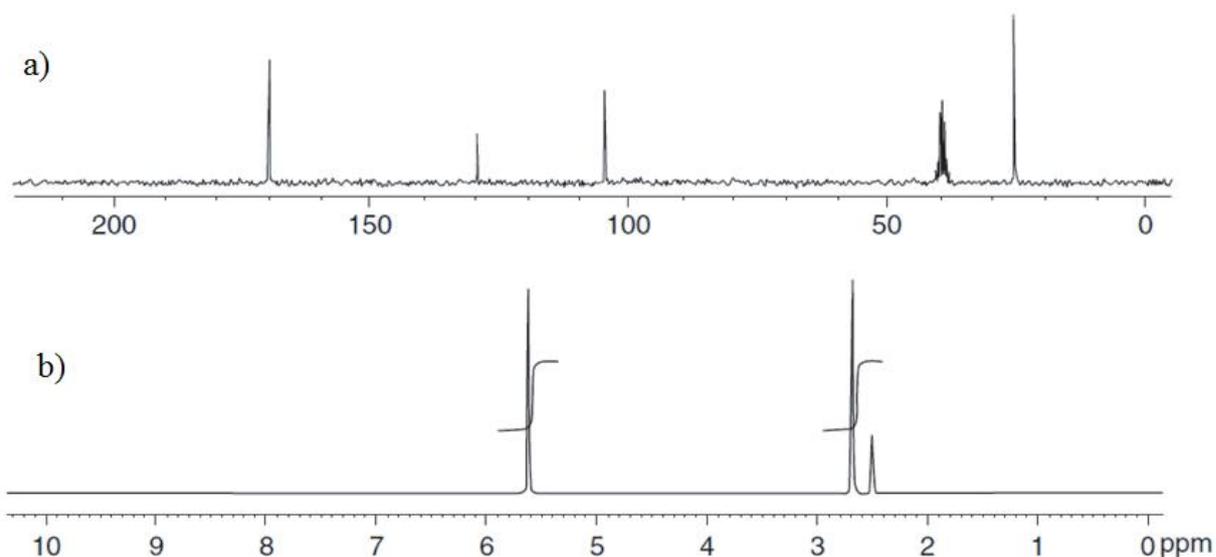
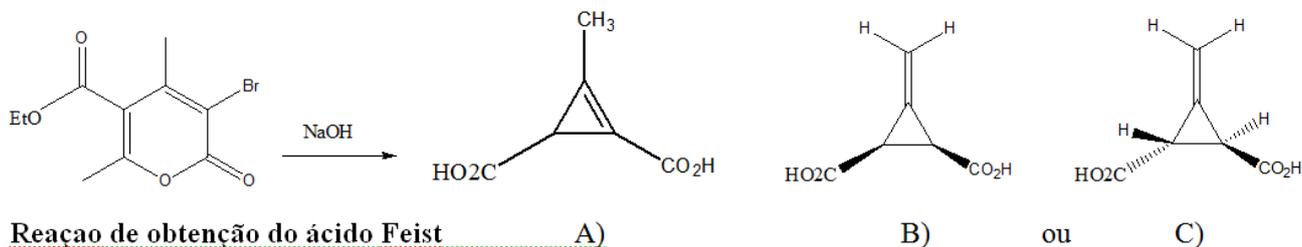


Figura 1 - Espectros de: a) RMN ¹³C e b) RMN ¹H, do ácido Feist em DMSO.