



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, CEP 64049-550
Telefones: (086) 3237-1584
E-mail: ppgquimica@ufpi.edu.br



SELEÇÃO PPGQ-UFPI 2021.1

Editais N° 04/2020 e 05/2020

FASE 1: Prova Escrita

Nos anexos a seguir encontram-se os padrões de respostas esperados para cada questão subjetiva da prova escrita *on-line* realizada no dia 10/12/2020.

Teresina-PI, 15 de dezembro de 2020

Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva

Presidente da Comissão de Seleção do PPGQ-UFPI 2021.1

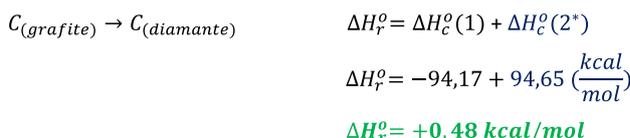
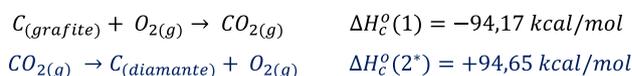
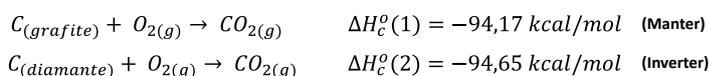


• **Padrão de Resposta Esperado para a Questão Subjetiva – FQ-03**

A questão trata da conversão do $C_{grafite}$ em $C_{diamante}$ e, na primeira parte, pede o valor do ΔG° dessa reação em kJ/mol . A energia livre padrão dessa reação pode ser obtida pela equação:

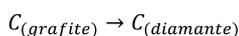
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Os dados da questão mostram reações de combustão tanto do $C_{grafite}$ quanto do $C_{diamante}$ sendo assim possível obter o ΔH° dessa transformação da seguinte maneira:



Como a questão pede a resposta em kJ/mol e não em $kcal/mol$, o aluno pode optar por converter nesse momento ou ao final do cálculo. Sempre atento em usar as unidades corretas nos cálculos. De maneira aproximada, considerando-se $1 \text{ kcal} \approx 4,18 \text{ kJ}$, obtem-se o valor de $\Delta H_r^\circ \approx 2,01 \text{ kJ/mol}$.

Para o cálculo do ΔS_r° , é preciso usar os valores de S_m° dados na questão para cada componente da reação global e calcular seu valor a partir da equação: $\Delta S_r^\circ = \sum v S_m^\circ(\text{Produtos}) - \sum v S_m^\circ(\text{Reagentes})$. Assim, com os dados da questão, tem-se:



$$\begin{array}{ll}
 \Delta S_r^\circ = [1 \cdot S_m^\circ(\text{diamante})] - [1 \cdot S_m^\circ(\text{grafite})] & \rightarrow \Delta S_r^\circ = -3,36 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\
 \Delta S_r^\circ = +2,38 \text{ J/K} \cdot \text{mol} - [+5,74 \text{ J/K} \cdot \text{mol}] & \text{(ou } -3,36 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol)}
 \end{array}$$

Agora com os valores de ΔH_r° , de ΔS_r° e na temperatura Padrão de 25°C ($T = 298,15 \text{ K}$), obtém-se:

$$\begin{array}{ll}
 \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ & \\
 \Delta G_r^\circ = 2,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298,15 \text{ K} \cdot (-3,36 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) & \Delta G_r^\circ \approx +3,01 \text{ kJ/mol}
 \end{array}$$

*Para a segunda parte da questão, espera-se que o(a) candidato(a) comente sobre a elevada Energia de Ativação da reação reversa de conversão do $C_{diamante}$ em $C_{grafite}$. Dessa forma, apesar dessa reação reversa ser favorecida termodinamicamente, a cinética lenta da mesma permite que o material diamante permaneça “estável” por um longo período de tempo.





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, CEP 64049-550

Telefones: (086) 3237-1584

E-mail: ppgquimica@ufpi.edu.br



- **Padrão de Resposta Esperado para a Questão Subjetiva – QI-03**

A Figura compara as geometrias octaédricas e quadrado-planares. Por causa do maior número de ligações formadas em complexos octaédricos, elas são mais estáveis (baixa energia) para todas as configurações, exceto d^8 , d^9 e d^{10} . Uma geometria do tipo quadrado-planar de spin baixo tem a mesma energia total que a geometria octaédrica de spin alto ou baixo para essas três configurações. Isso sugere que estas configurações sejam as mais susceptíveis de ter estruturas quadrado-planares quando são empregados somente ligantes sigma, embora a octaédrica seja igualmente provável, com base nesta abordagem.

As energias de todos estes orbitais moleculares ligantes dependem das energias dos orbitais atômicos dos metais (aproximados por suas energias potenciais orbitais) e os orbitais dos ligantes. As energias potenciais dos orbitais para metais de transição tornam-se mais negativas com o aumento do número atômico em cada “fileira” na tabela periódica. Consequentemente, a entalpia de formação de complexos com o mesmo conjunto ligante geralmente torna-se mais negativa (exotérmica) com o aumento do número atômico do metal dentro de cada série de transição. Esta tendência fornece uma inclinação descendente para as contribuições da interação orbital d-ligante observada na Figura.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, CEP 64049-550

Telefones: (086) 3237-1584

E-mail: ppgquimica@ufpi.edu.br



• Padrão de Resposta Esperado para a Questão Subjetiva – QA-03

Titulometria de precipitação envolvendo íons cloreto e iodeto

$K_{ps(AgI)} (8,3 \times 10^{-17}) < K_{ps(AgCl)} (1,8 \times 10^{-10})$, logo íons I^- são titulados primeiro.

No PF: $n_{Ag^+} = n_{I^-}$

$$0,10 \times 25 = [I^-] \times 50$$

$$[I^-] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

Percentual de íons I^- na amostra:

$$I^- = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 126,90 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1\text{L}$$

$$I^- = 0,63\% \text{ (m:v)}$$

No 2º PF: $n_{Ag^+} = n_{Cl^-}$

$$0,10 \times 15 = [Cl^-] \times 50$$

$$[Cl^-] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

Percentual de íons Cl^- na amostra:

$$Cl^- = 0,03 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 35,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1\text{L}$$

$$Cl^- = 0,11\% \text{ (m:v)}$$



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, CEP 64049-550

Telefones: (086) 3237-1584

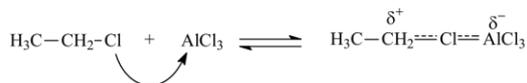
E-mail: ppgquimica@ufpi.edu.br



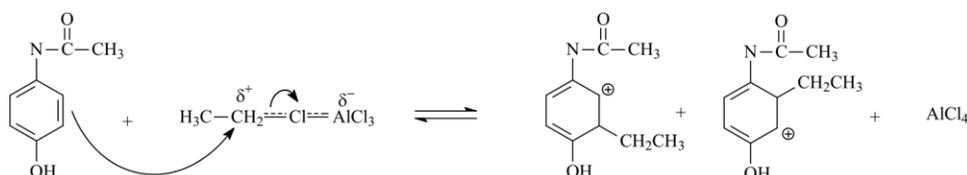
• Padrão de Resposta Esperado para a Questão Subjetiva – QO-03

Mecanismo da Reação de Substituição Eletrofílica Aromática (S_NAr)

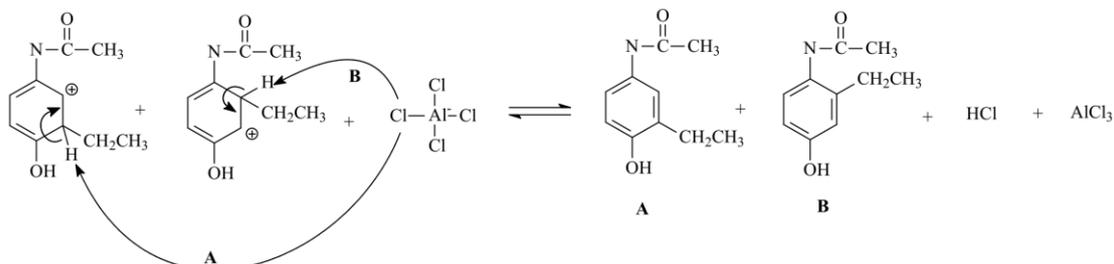
Geração do Eletrófilo



Ataque eletrofílico



Remoção do Próton



O produto **A** é o majoritário, tanto o grupo OH, quanto o grupo amida (ligado ao anel pelo átomo de N) são grupos ativantes e orientam para as posições *orto* e *para* do anel aromático. No entanto, o grupo OH é fortemente ativante e o amida moderadamente ativante (em virtude do par de elétrons do N entrar em ressonância tanto com o anel aromático quanto com a carbonila), portanto a orientação *orto* em relação ao grupo OH prevalece no produto final.