



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química**

**EXAME SELETIVO PARA INGRESSO
NOS CURSOS DE MESTRADO (Edital 05/2019 - PPGQ) E DOUTORADO
(Edital 06/2019 - PPGQ) EM QUÍMICA**

INSTRUÇÕES:

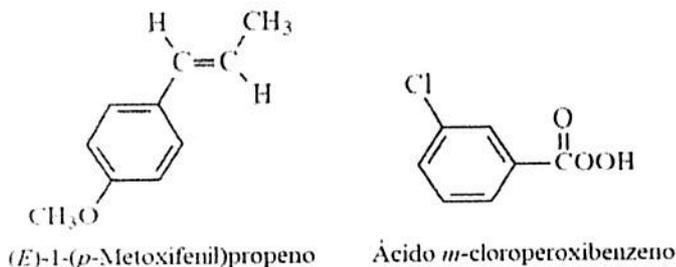
- Utilizar caneta esferográfica AZUL ou PRETA.
- PREENCHA a ficha de identificação abaixo.
- UTILIZE os espaços em branco para responder as questões.
- A identificação na folha de resposta será feita exclusivamente com o número de sua inscrição.
- QUALQUER outro tipo de identificação na folha de resposta, implicará na ANULAÇÃO automática da sua questão.
- Responder cada questão em uma única folha de resposta.

OBSERVAÇÕES:

- É PERMITIDO o uso de calculadora.
- NÃO SERÁ PERMITIDO o uso de celulares ou quaisquer outros dispositivos eletrônicos (exceto calculadoras) e estes deverão permanecer desligados.

QO1:

A reação do (E)-1-(p-Metoxifenil)propeno com ácido m-Cloroperoxibenzóico, converteu o alceno em seu correspondente epóxido.



(a) (0,6 pontos) Forneça a estrutura, incluindo a estereoquímica, desse epóxido.

(b) (0,6 pontos) Atribua os sinais do espectro de RMN¹H, do epóxido, aos respectivos hidrogênios.

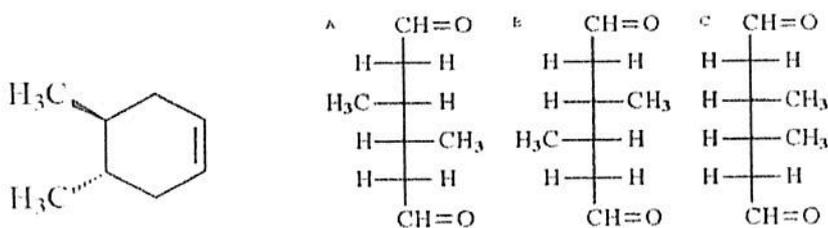
δ 1,4 (duplete, 3H)	δ 3,8 (simpleto, 3H)
δ 3,0 (quarteto de duplete, 1H)	δ 6,9 (duplete, 2H)
δ 3,5 (duplete, 1H)	δ 7,2 (duplete, 2H)

(c) (0,3 pontos) No espectro de RMN ¹³C do epóxido, aparecem 3 sinais, no intervalo d 55-60.

Esses sinais correspondem a quais carbonos?

QO2:

Imagine a ozonólise do trans-4,5-dimetilciclo-hexeno.



As estruturas A, B e C são formas estereoisomérica do produto da citada ozonólise.

- (a) (0,3 pontos) Quais dos compostos A, B e C são quirais (se algum deles for)?
- (b) (0,4 pontos) Qual destes compostos (A, B ou C) é formado como produto desta ozonólise?
- (c) (0,3 pontos) Qual produto seria formado se os grupo metilas fossem CIS?

FQ1:

(1,0 Ponto) O petróleo é a principal fonte de energia do nosso planeta. Entretanto, a elevada emissão de CO_2 por mol de matéria orgânica empregada e a baixa cinética de produção, têm levado diversos países a desenvolver combustíveis alternativos eficientes, renováveis e com menor impacto ambiental, como é o caso do etanol. Sobre esse fato, responda:

- (a) (0,5 pontos) Uma característica importante na escolha de um combustível é a quantidade de calor gerado por mol de substância consumida na combustão. Para avaliar esse parâmetro, calcule a quantidade de calor gerado (em kJ) na combustão de 50 L de etanol (aproximadamente o volume do tanque de um carro de passeio pequeno) e compare com o calor gerado na combustão do mesmo volume de octano (C_8H_{18}) presente na gasolina.
- (b) (0,5 pontos) Calcule o trabalho de expansão que precisa ser realizado na expansão dos gases provenientes da combustão de 1,0 mol de etanol, contra uma determinada pressão P , em uma temperatura de 25°C (considere a água também como produto gasoso da combustão do etanol, e que os gases se comportam como ideais).

DADOS:

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,69 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -249,90 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,789 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,703 \text{ g/cm}^3$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

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

$$\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$dw = -d(PV)$$

$$M_C = 12,01 \text{ g/mol}$$

$$M_H = 1,01 \text{ g/mol}$$

$$M_O = 16,01 \text{ g/mol}$$

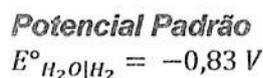
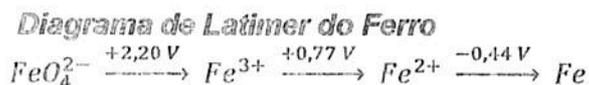
FQ2:

(1,5 Pontos) Um dos desastres ambientais mais recentes do Brasil nesse ano de 2019 aconteceu no Nordeste, onde um derramamento de petróleo bruto vem atingindo diversas praias da região, causando desequilíbrios ecológicos, perdas econômicas e problemas de saúde na população local. Pensando nisso, pesquisadores da Universidade Federal da Bahia (UFBA) decidiram empregar a técnica de biocompostagem para transformar o óleo bruto recolhido nas praias em carvão. Apesar dessa importante iniciativa, o petróleo que é removido das águas do mar é um excesso de óleo, que coalesce pela diferença de polaridade entre este e a água do mar. Existe ainda uma porção restante de óleo disperso na água na forma de gotículas estabilizadas por carga (coloides), formando emulsões de óleo em água (O/A). Essas emulsões podem ainda causar grandes impactos à vida marinha e à população local.

Uma técnica bastante utilizada nas refinarias para o tratamento de águas de resíduo da indústria petrolífera é a eletrocoagulação. Essa técnica consiste na geração de cátions metálicos (no anodo) por eletrólise, os quais funcionam como agentes coagulantes capazes de desestabilizar o coloide por supressão da dupla camada difusa, o que leva a uma diminuição da repulsão entre as gotículas de óleo e consequente coalescência, floculação e separação de fases (precipitação do coloide).

- (a) (1,0 ponto) Com base no princípio apresentado acima, um estudante de química montou um reator de eletrocoagulação usando um eletrodo de ferro de 10 cm^2 como anodo (eletrodo de sacrifício). Ao empregar uma densidade de corrente de $9,9 \text{ mA/cm}^2$, o estudante de química conseguiu coagular 78,8% do petróleo presente na emulsão de água do mar contaminada em apenas 15 minutos de experimento. Considerando que as únicas reações acontecendo no reator de eletrocoagulação são a oxidação do Ferro no anodo (gerando Fe(III)) e a redução da água no catodo (gerando H_2), determine a massa de metal dissolvido e de gás hidrogênio formado durante esses 15 min de eletrólise.
- (b) (0,5 pontos) No processo de eletrólise, uma reação não-espontânea passa a ser espontânea pela aplicação de uma diferença de potencial adequada. Calcule o potencial padrão da célula eletrolítica e indique a *fem* mínima necessário para que a eletrólise citada no item (a) ocorra.

DADOS:



Equações

$$Q = I \cdot t \text{ (carga elétrica)}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol } e^- \text{ (constante de Faraday)}$$

Outros dados

$$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}} = 1,01 \text{ g/mol}$$

QA1:

(1,0 ponto) Qual é o pH de uma solução de KOH com concentração igual a $1,0 \times 10^{-8}$ M?

Dado: $k_w = 1,0 \times 10^{-14}$

QA2:

Sobre espectrofotometria, responda:

(a) (0,7 pontos) Qual o aumento de energia de O_2 , em quilojoules por mol, quando ele absorve radiação ultravioleta com um comprimento de onda $0,147 \mu\text{m}$?

Dados: Constante de Planck igual $6,626 \times 10^{-34}$ J.s e velocidade da luz igual a $2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹

(b) (0,8 pontos) Qual a percentagem de transmitância de uma solução que apresenta absorvância de 1,50 e sua absorvidade molar é de $313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ numa célula com caminho óptico de 0,02 m?

Q11:

A configuração eletrônica do níquel pode ser representada por $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Seus complexos de coordenação são extremamente versáteis, pois podem assumir diferentes geometrias. Considerando seus conhecimentos de Teoria de Campo Cristalino os íons complexos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ e $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, responda:

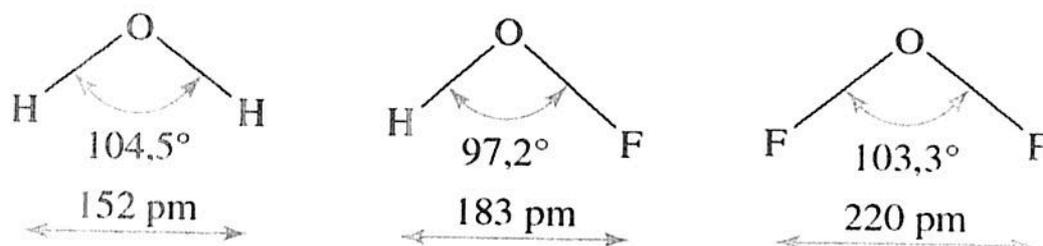
- (a) (0,5 pontos) Qual a geometria adotada por cada um dos íons acima? Justifique sua resposta.
- (b) (0,5 pontos) Desenhe os diagramas de desdobramento do campo cristalino para cada uma das geometrias.
- (c) (0,5 pontos) Calcule as energias de estabilização do campo cristalino (EECC), quando for o caso.

Q12:

Responda as alternativas seguintes.

- (a) (0,5 pontos) As azidas podem ser sintetizadas pela oxidação da amida de sódio por íons nitrato, em temperaturas elevadas. O íon N_3^- é linear com distâncias de ligação N-N iguais. É uma base de Bronstend relativamente forte e o seu ácido conjugado é o ácido hidrazóico, HN_3 . Explique por que a distância N-N terminal é menor do que a distância N-N central no ácido hidrazóico.

- (b) (0,5 pontos) Considere as seguintes moléculas:



Forneça uma explicação para HOF ter o menor ângulo de ligação deste conjunto.