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

CURSOS DE MESTRADO/DOUTORADO EM QUÍMICA – EDITAL 01/2017

INSTRUÇÕES:

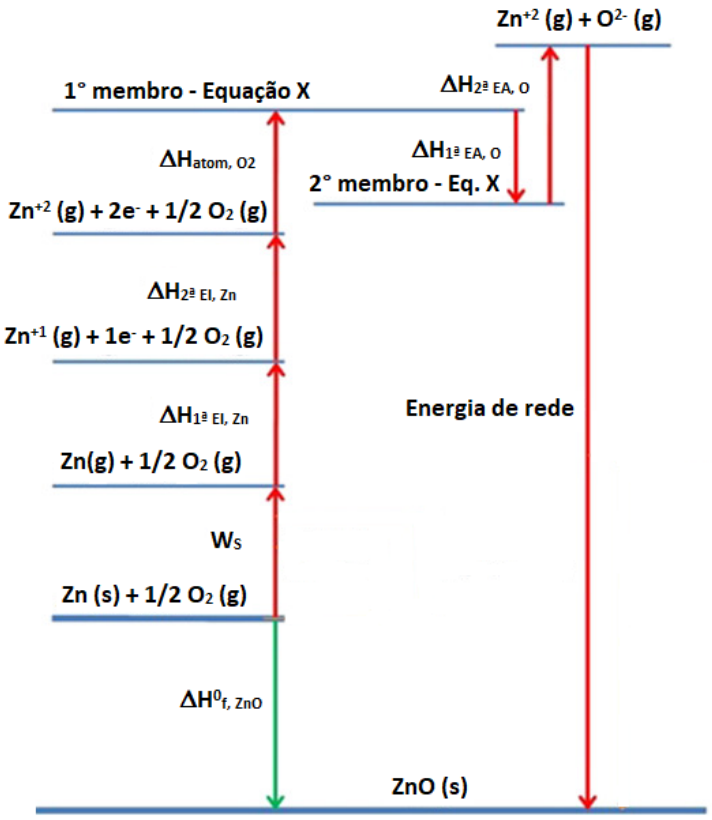
- O **CADERNO DE QUESTÕES** contém **8 questões**. Confira se o seu caderno de questões está completo e caso não esteja solicite a substituição deste;
- Cada questão vale **10 PONTOS**, sendo a prova equivalente a um total de **80 PONTOS**;
- O tempo disponível para a realização da prova é de **4 HORAS**. Você poderá deixar o local da prova somente após decorridos 1 hora e 30 minutos do início da aplicação e **PODERÁ** levar o caderno de questões ao deixar em definitivo a sala de prova nos 30 minutos que antecedem o término da aplicação;
- Utilize os **ESPAÇOS DELIMITADOS** nas folhas de respostas para as soluções;
- Utilizar apenas caneta esferográfica **AZUL** ou **PRETA;**
- 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 cientificas;
- Haverá **ELIMINAÇÃO**, a qualquer tempo, do candidato que: apresentar declaração falsa ou inexata em documento; perturbar a ordem no local de aplicação; comunicar-se com outro candidato de forma verbal, escrita ou de qualquer outra forma; portar qualquer equipamento eletrônico de comunicação (celular, *notebooks*, etc) durante a prova; utilizar livros, notas ou impressos durante a prova; ausentar-se sem o consentimento do fiscal/aplicador; ausentar-se levando consigo o caderno de questões antes do prazo estabelecido.

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 H Hidrogê... 1,00794																	2 He Hélio 4,002602
3 Li Lítio 6,941	4 Be Berílio 9,012182											5 B Boro 10,811	6 C Carbono 12,0107	7 N Nitrogênio 14,0067	8 O Oxigênio 15,9994	9 F Flúor 18,9984032	10 Ne Neônio 20,1797
11 Na Sódio 22,98976...	12 Mg Magnésio 24,305											13 Al Alumínio 26,9815386	14 Si Silício 28,0855	15 P Fósforo 30,973762	16 S Enxofre 32,065	17 Cl Cloro 35,453	18 Ar Argônio 39,948
19 K Potássio 39,0983	20 Ca Cálcio 40,078	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 Ga Gálio 69,723	32 Ge Germânio 72,63	33 As Arsênio 74,9216	34 Se Selênio 78,96	35 Br Bromo 79,904	36 Kr Cripitônio 83,798
37 Rb Rubídio 85,4678	38 Sr Estrôncio 87,62	39 Y Ítrio 88,90585	40 Zr Zircônio 91,224	41 Nb Nióbio 92,90638	42 Mo Molibdê... 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 127,6	53 I Iodo 126,90447	54 Xe Xenônio 131,293
55 Cs Césio 132,9054...	56 Ba Bário 137,327	57-71 *	72 Hf Háfnio 178,49	73 Ta Tântalo 180,94788	74 W Tungstê... 183,84	75 Re Rênio 186,207	76 Os Ósmio 190,23	77 Ir Irídio 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 Astato (210)	86 Rn Radônio (222)
87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89-103 **	104 Rf Rutherfó... (267)	105 Db Dúbnio (268)	106 Sg Seabórgio (271)	107 Bh Bóhrio (272)	108 Hs Hássio (270)	109 Mt Meitnério (276)	110 Ds Darmstá... (281)	111 Rg Roentgê... (280)	112 Cn Coperní... (285)	113 Uut Ununtrio (284)	114 Uuq Ununqu... (289)	115 Uup Ununpe... (288)	116 Uuh Ununhéxio (293)	117 Uus Ununsé... (294)	118 Uuo Ununóctio (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 Itérbio 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 Amerício (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Berquélio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einstênio (252)	100 Fm Férmio (257)	101 Md Mendelé... (258)	102 No Nobélio (259)	103 Lr Laurêncio (262)

Questão 01

No artigo “Thermodynamic analysis of ZnO nanoparticle formation by wire explosion process and characterization, ***Ceramics International***, 43 (2017) 6709–6720”, Ranjan *et al.* estudaram a síntese de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) pelo processo de explosão de fio, onde uma corrente elétrica passa por um fio condutor de pequeno diâmetro e o calor gerado vaporiza o fio dentro de uma câmara de explosão. No artigo em questão, o fio de zinco é vaporizado numa atmosfera de oxigênio e a explosão produz as nanopartículas de ZnO. O mecanismo da reação e o seu estudo energético foram formulados com base no ciclo de Born-Haber, sendo a Figura abaixo um resumo daquela apresentada no artigo.



a) Para o esquema mostrado acima, identifique a Equação X, sendo os seus membros relativos aos patamares identificados na Figura. (2,5 pontos)

b) Escreva a reação global de formação do ZnO (s). (2,5 pontos)

O artigo relata todas as entalpias simbolizadas no ciclo de Born-Haber apresentado, sendo estas mostradas na Tabela abaixo:

Parâmetro/símbolo	Magnitude ($kJ.mol^{-1}$)
Energia de sublimação do Zinco, Ws	145,1
Primeiro potencial de ionização do Zinco, $\Delta H_{1º\ EI,\ Zn}$	906,4
Segundo potencial de ionização do Zinco, $\Delta H_{2º\ EI,\ Zn}$	1733,3
Energia de dissociação ou atomização do O_2 (g), $\Delta H_{atom,\ O2}$	498,0
1ª Afinidade Eletrônica do O, $\Delta H_{1º\ EA,\ O}$	- 141,0
2ª Afinidade Eletrônica do O, $\Delta H_{2º\ EA,\ O}$	798,0
Energia de rede	***U***
Entalpia de formação do ZnO (s), $\Delta H^0_{f,\ ZnO}$	- 350,5

c) Com base nos valores dados na Tabela acima, calcule a energia de rede ***U*** do ZnO (s). (5,0 pontos)

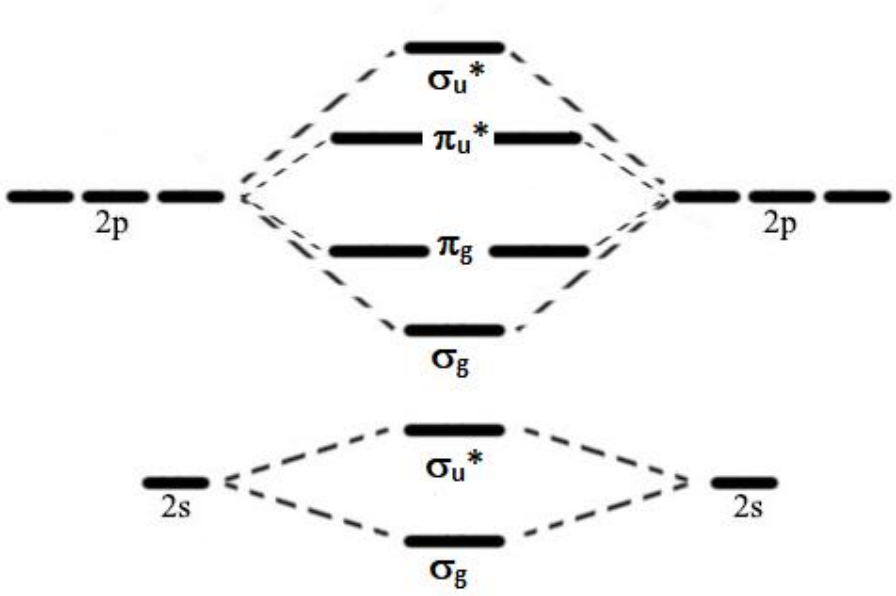
Questão 02

Imagine o breve experimento: De posse de um frasco com tampa, onde nesta tampa há uma mangueira adaptada, colocamos água oxigenada (H_2O_2) e um pouco de iodeto de potássio (KI). Este último atua como catalisador na decomposição da água oxigenada. Após o ar de dentro do frasco sair pela mangueira, o fluxo a seguir é de praticamente de oxigênio puro. Direcionando esse fluxo de oxigênio para uma placa de Petri com um pouco de água e algumas gotas de detergente podemos fazer uma bolha que aprisiona o oxigênio. Movendo um imã bem forte próximo da bolha, percebemos que esta segue o imã.

Para explicar este fato devemos relacionar a estrutura molecular do O_2 (g) com a observação. São bastante estudados dois modelos para descrever a estrutura eletrônica em moléculas: a teoria da ligação de valência (TLV) e a teoria dos orbitais moleculares (TOM). A primeira é uma extensão da teoria de Lewis (baseando-se em princípios da mecânica quântica). A segunda é uma extensão do princípio de *Aufbau* (princípio da construção).

a) Descreva a formação da molécula de O_2 pela teoria do orbital molecular. (3,0 pontos)

Dado: diagrama de orbitais moleculares:



b) Descreva a formação da molécula de O_2 pela teoria da ligação de valência. (3,0 pontos)

c) Qual das duas teorias, TLV ou TOM, explica satisfatoriamente, no contexto aqui colocado, o experimento acima? Justifique adequadamente a sua resposta. (4,0 pontos)

Questão 3

De acordo com a definição de ácidos e bases proposta por Bronsted-Lowry, o íon cianeto é considerada uma base conjugada de um ácido fraco, o ácido cianídrico (HCN, Ka = 6,2 x 10^{-10}). Os sais do ácido cianídrico são chamados cianetos, sendo os mais comuns o cianeto de potássio (KCN) e o cianeto de sódio (NaCN). Os cianetos são extremamente venenosos a vários seres vivos, em especial, aos humanos devido à habilidade do íon em se combinar com o ferro da hemoglobina, bloqueando a recepção do oxigênio pelo sangue, matando a pessoa exposta por sufocamento. Considerando uma solução de NaCN 0,05 mol L^{-1}, responda as questões a seguir:

a) Expresse o equilíbrio envolvido dos íons cianeto em meio aquoso. (2,0 pontos)

b) Calcule o pH desta solução. (3,0 pontos)

c) O íon cianeto é considerado um eficiente ligante monodentado o qual é capaz de se ligar a diferentes metais. Um exemplo é o complexo de íons cianeto e ferro, formando o composto $Fe(CN)_6^{4-}$. Na presença de zinco, este complexo forma um sal pouco solúvel (Kps = 2,1 x 10^{-16}). Expresse o equilíbrio envolvido na formação deste sal pouco solúvel. (2,0 pontos)

d) Escreva a expressão do produto de solubilidade para o sal pouco solúvel obtido em “c”. (1,0 ponto)

e) Utilizando a expressão obtida em “d”, calcule a concentração do íon $Fe(CN)_6^{4-}$ em uma solução de $ZnSO_4$ 0,1 mmol L^{-1} saturada com $Zn_2Fe(CN)_6$. Assumir que $Zn_2Fe(CN)_6$ é uma fonte negligenciável de zinco. (2,0 pontos)

Questão 4

Em presença de íon cianeto, o E^0 do Fe(III) diminui:

$$\underset{\text{Férrico}}{Fe^{3+}} + e^- \rightleftarrows \underset{\text{Ferroso}}{Fe^{2+}} \qquad E^0 = 0{,}771\ V$$

$$\underset{\text{Ferricianeto}}{Fe(CN)_6^{3-}} + e^- \rightleftarrows \underset{\text{Ferrocianeto}}{Fe(CN)_6^{4-}} \qquad E^0 = 0{,}356\ V$$

a) Qual íon, Fe(III) ou Fe(II) é mais estabilizado pela complexação com CN^-? Justifique sua resposta. (2,0 pontos)

b) Um eletrodo seletivo para íon cianeto obedece a equação: (4,0 pontos)

$$E = \text{constante} - 0{,}059 \log [CN^-]$$

Em uma análise, o potencial medido foi -0,230 V quando o eletrodo foi imerso em uma solução de NaCN 1,00 mmol L^{-1}. Calcule o valor da constante da equação mencionada.

c) Usando o resultado obtido em “b”, determine a concentração de CN^- se E^0 = 0,300 V. (4,0 pontos)

Questão 5

Uma mistura ácida de H_3AsO_3 0,150 M e H_3AsO_4 0,050 M possui potencial de eletrodo de 0,490 V. Qual é o pH da solução? (10,0 pontos)

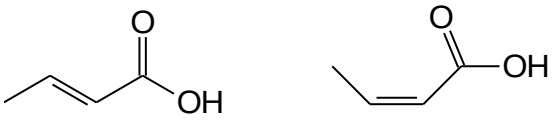
$$H_3AsO_4\ (aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3\ (aq) + H_2O\ (liq) \quad E^0 = 0{,}559\ V$$

Questão 6

Considere as seguintes reações consecutivas de primeira ordem, $A \xrightarrow{k1} B \xrightarrow{k2} C$, onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade na condição em que as reações apresentam a mesma velocidade. O tempo de meia-vida de B é 15 minutos. Determine o tempo de meia-vida de A no instante em que [A] = 3[B]. (10,0 pontos)

Questão 7

Estereoisômeros são moléculas orgânicas que apresentam a mesma fórmula molecular e diferentes arranjos tridimensionais dos átomos no espaço, como exemplo, o ácido crotônico (**A**) e o ácido isocrotônico (**B**). Responda aos seguintes questionamentos:



A **B**

a) Dê a nomenclatura IUPAC dos estereoisômeros **A** e **B.** (2,0 pontos)

b) O tratamento de **A** com $KMnO_4$/NaOH a frio ou OsO_4/H_2O_2 leva à formação dos mesmos produtos. Quais produtos são esperados? (2,0 pontos)

c) O tratamento de **B** com $KMnO_4$/NaOH a frio ou OsO_4/H_2O_2 leva à formação dos mesmos produtos. Quais produtos são esperados? (2,0 pontos)

d) Represente na projeção de Fischer os produtos da reação de **A** e **B** com $KMnO_4$/NaOH ou OsO_4/H_2O_2. Quantos carbonos assimétricos? Determine a estereoquímica R e S dos carbonos quirais (Detalhe: represente os grupos COOH e CH_3 para trás e grupo COOH no topo da projeção de Fischer). (2,0 pontos)

e) Classifique os produtos em enantiômeros, diastereoisômeros ou idênticos. Classifique os produtos em *eritro* e *treo*. (2,0 pontos)

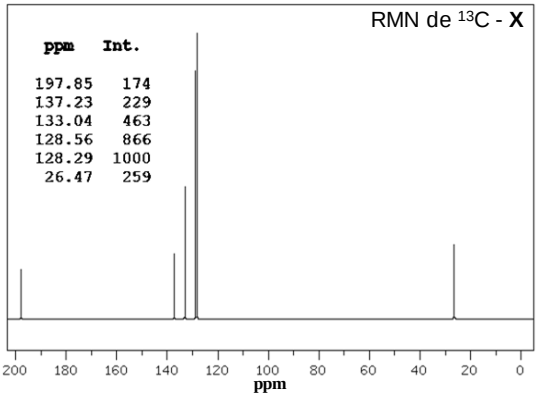
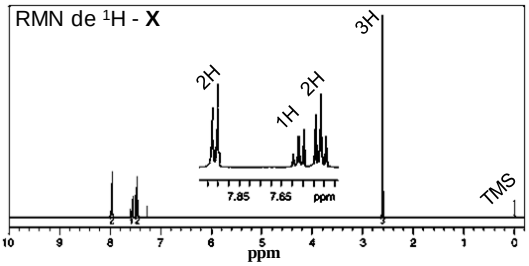
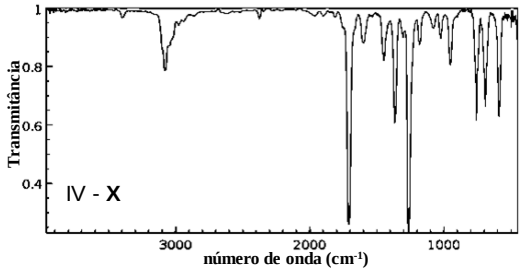
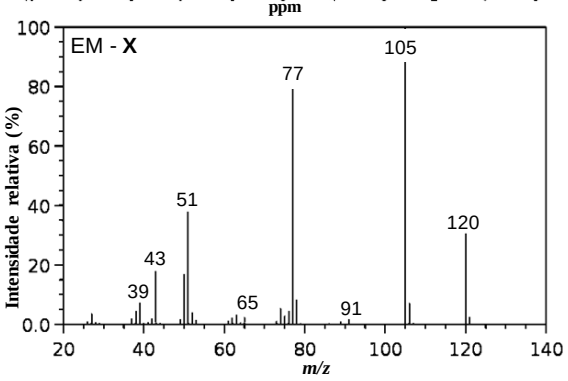
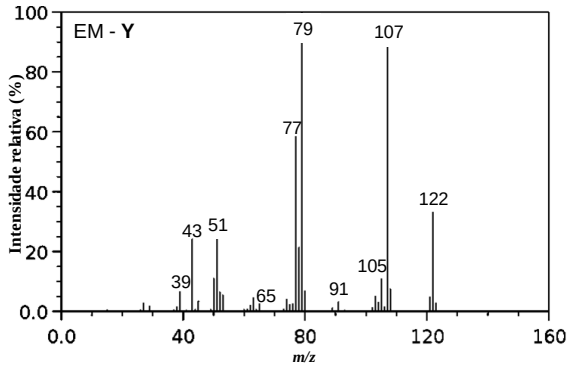
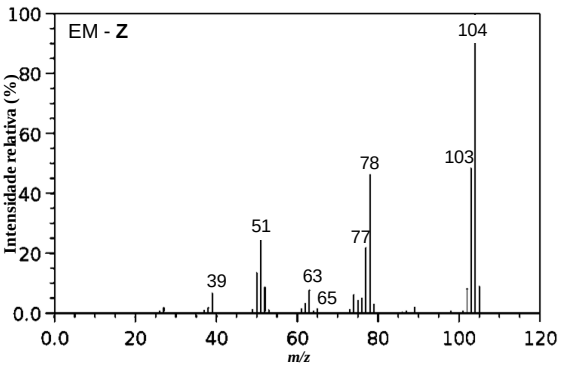
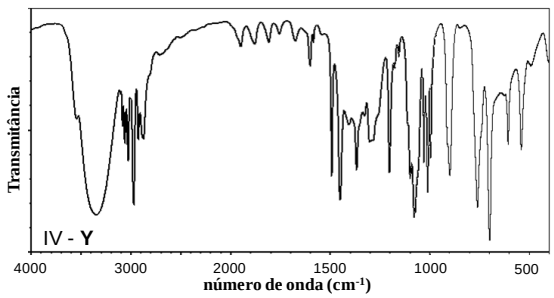
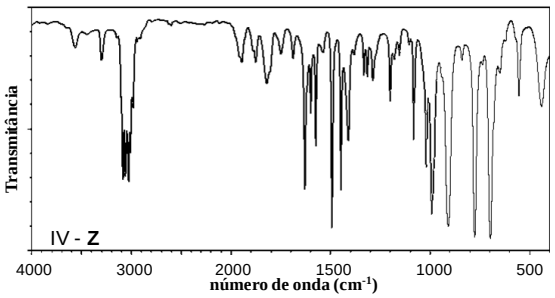
Questão 8

Um químico investigou um substrato de partida (**X**) e os produtos de reações orgânicas (**Y**) e (**Z**) pelas análises dos métodos espectrométricos: IV, EM e RMN de ^{1}H e ^{13}C. O projeto de pesquisa tinha como objetivo a síntese do produto **Z** a partir de **X**. (OBS: a crise foi a justificativa para a falta de dados espectrométricos).

a) Discuta as informações espectrométricas para identificação de **X**, **Y** e **Z**. (2,0 pontos)

b) Identifique e dê o nome IUPAC das estruturas **X**, **Y** e **Z**. (2,0 pontos)

c) Calcule o IDH para essas estruturas. (2,0 pontos)

d) Proponha os reagentes e condições reacionais para a síntese de **Z**. (2,0 pontos)

e) As condições reacionais para obtenção de **Y** são enantiosseletivas (ou assimétrica) ou formam uma mistura racêmica. Justifique. (2,0 pontos)