

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 EM QUÍMICA – 2014/2016

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												8A					
1 H Hidrogênio... 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 14,0057	8 O Oxigênio 15,9994	9 F Fluór 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 Criptonônio 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 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 127,6	53 I Iodo 126,90447	54 Xe Xenônio 131,293												
55 Cs Césio 132,9054...	56 Ba Bário 137,327	57-71 * Lantânios	72 Hf Háfnio 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 Astato (210)	86 Rn Radônio (222)												
87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89-103 ** Actínios	104 Rf Rutherfordio... (267)	105 Db Dúbnio (268)	106 Sg Seabórgio (271)	107 Bh Bório (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 Ununquá... (289)	115 Uup Ununpenta... (288)	116 Uuh Ununhexio (293)	117 Uus Ununsé... (294)	118 Uuo Ununoctio (294)												
Nº Atômico																													
Símbolo																													
Nome																													
Massa Atômica																													
* 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 Erbio 167,259		69 Tm Túlio 168,93421		70 Yb Íterbio 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 Berquélio (247)		98 Cf Califórnio (251)		99 Es Einsteinio (252)		100 Fm Férmio (257)		101 Md Mendelé... (258)		102 No Nobélio (259)		103 Lr Laurêncio (262)	

Questão 1

Considere a presença dos elementos C, H, N, O e Cl em um determinado composto orgânico. Na tentativa de se indicar o composto mais provável fez-se as seguintes análises:

Análise:

Pela combustão completa de 0,1500 g desse composto produziu-se 0,1380g de CO₂ e 0,0566 g de H₂O. Em 0,2000 g de outra amostra desse mesmo composto, converteu-se todo o nitrogênio em NH₃ e obteve-se 0,0238 g deste. E, finalmente, o cloro de outra amostra de 0,125 g do composto foi convertido em Cl⁻ e precipitado estequiometricamente com gotejamento de AgNO₃ na forma de AgCl, que após secagem pesou 0,251 g. Com base nessa análise, responda os itens abaixo:

- Calcule a porcentagem, em massa, de cada elemento do composto.
- Apresente a fórmula empírica do composto e proponha uma provável estrutura.

Questão 2

Desenhe o diagrama dos orbitais moleculares para as espécies O₂⁻, O₂ e O₂⁺. Mostre quais orbitais estão ocupados, determine as ordens de ligação e as propriedades magnéticas dessas espécies.

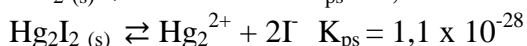
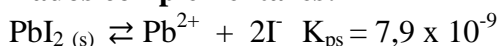


Questão 3

Em relação às técnicas titulométricas de análise, responda:

- Um ácido fraco HA (pK_a = 5,00) foi titulado com uma solução de KOH 1,00 M. A solução do ácido tinha um volume de 100 mL e uma molaridade de 0,100 M. Determine o pH para os volumes adicionados de base que são dados a seguir: 0 mL; 7 mL; 10 mL e 12 mL.
- Considere uma solução contendo íons Pb²⁺ e Hg₂²⁺ na concentração de 0,010 mol/L cada. É possível separar estes dois cátions precipitando seletivamente Hg₂²⁺ utilizando iodeto?

Dados complementares:



- Descreva três métodos gerais, citando exemplos, para a realização de titulações de complexação com EDTA.

Questão 4

Considerando o princípio geral da potenciometria, responda:

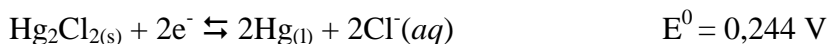
a) Cite e descreva quais são os principais componentes envolvidos em uma medida potenciométrica.

b) A célula:



foi utilizada na determinação de pCrO₄. Calcule pCrO₄ quando o potencial da célula for - 0,366 V.

Dados complementares:



c) Descreva como é realizada uma medida de pH usando um eletrodo de membrana de vidro.

Questão 5

Nesta questão você fará uma aplicação da uma equação de estado termodinâmica para um gás de van der Waals. Partindo do primeiro princípio da termodinâmica na forma diferencial ($dU = \delta Q + \delta W$) consideramos um processo reversível, onde “ $\delta Q = TdS$ ” e “ $\delta W = -pdV$ ”. Logo $dU = TdS - pdV$. Dividindo esta última expressão por $(dV)_T$ obtemos $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$. Usando uma conhecida relação de Maxwell, a saber, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ substituímos na expressão acima e obtemos agora $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$. Deste modo, a equação mostrada (equação de estado termodinâmica) permite relacionar a variação de energia interna com a variação de volume (primeiro membro da equação) para qualquer gás onde se conheça a relação funcional entre a pressão (p) e a temperatura absoluta (T). Para um gás ideal essa relação é $pV = nRT$ e quando diferenciamos p com relação a T e substituímos na equação de estado em questão, juntamente com a substituição da expressão para p , o valor de $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ se torna zero. Este resultado é a conhecida lei de Joule, mostrando que para um gás ideal a variação de energia interna com o volume é nula, pois neste gás não existem quaisquer tipos de interações. Agora, faremos o mesmo para um gás de van der Waals. Você precisará diferenciar (derivar) a equação de van der Waals, obtendo $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. A seguir, substitua na equação de estado, tanto a derivada quanto à expressão da pressão (dada pela equação de van der Waals) e calcule qual a variação de energia interna de um mol de um gás de van der Waals que sofre uma expansão de 1 m^3 para 10 m^3 a uma temperatura constante de 300 K. (Dados: parâmetro “ a ” para o gás de van der Waals = $0,2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$). Demonstre abaixo o desenvolvimento e a resposta solicitada.

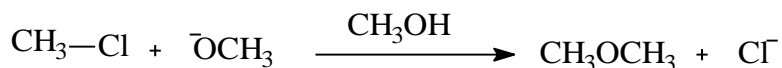
Questão 6

As duas reações: (1) A = Produtos e (2) B = Produtos seguem uma cinética de primeira ordem. Observa-se que elevando a temperatura da reação (1) de T_1 para T_2 , a sua velocidade é dobrada. O tempo de meia-vida desta mesma reação é de 70 minutos na

temperatura T_2 . Verifica-se também que B sofre decomposição duas vezes mais rápida do que A na temperatura T_2 . Se o valor da energia de ativação da reação (2) é metade do valor da energia de ativação da reação (1), calcule a constante de velocidade da reação (2) na temperatura T_1 . **Dados:** $\ln 2 = 0,7$ e $2^{1/2} = 1,41$.

Questão 7

Indique o tipo de reação e os efeitos das alterações propostas abaixo sobre a velocidade, se aumenta, diminui ou não altera, em cada item. Justifique sua resposta.



- a) Substituição do substrato de CH_3Cl para CH_3I
- b) Substituição do nucleófilo CH_3O^- para CH_3S^-
- c) Substituição do substrato de CH_3Cl para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
- d) Substituição do solvente de CH_3OH para $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Questão 8

Um composto X, quiral, após redução com hidrogênio sobre paládio, seguida de oxidação com dicromato de potássio, produz um composto Y, cujos espectros de massas, infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C , são mostrados abaixo. A redução do composto X consome 1 mol de H_2 por mol de X. Escreva as estruturas e os nomes sistemáticos dos compostos X e Y.

