



Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química



Exame de Seleção para Ingresso no Mestrado em Química – Julho / 2008

Instruções:

1. Esta prova contém 08 (oito) questões, constituídas de itens e subitens, ficha de identificação, e é composta de 11 (onze) páginas numeradas de 1 a 10. Antes de começar a resolver as questões certifique se sua prova está completa. Caso haja algum problema solicite a substituição da prova.
2. Todas as folhas com as questões de 1 a 8 contêm um espaço para resolução e deverão ser identificadas com o código da prova (mesmo da capa da prova). Apenas a questão 08 terá uma folha a mais.
3. Em cada questão encontra-se um valor, totalizando 10,0 pontos.
4. Na página 10 desta prova contém uma tabela periódica.
5. Após o preenchimento dos dados de identificação, as capas de todas as provas serão recolhidas em envelope, que será devidamente lacrado.
6. Todas as folhas com as questões de 1 a 8 deverão ser entregues, inclusive as questões em branco.
7. Não é permitido ausentar-se da sala durante a prova.
8. É permitido o uso de calculadoras.
9. Não escreva seu nome nem assine nas folhas de respostas de sua prova, apenas coloque o código de identificação em todas as folhas de questões.
10. Só serão corrigidas as questões respondidas com canetas esferográficas (preta ou azul) e que possuam os códigos de identificação.
11. Os aplicadores não estão autorizados a dar quaisquer explicações sobre as questões da prova.
12. A prova terá duração de 04 (quatro) horas e deverá ter início às 8:00 h.

Dados de Identificação

Número de Inscrição	Nome do(a) Candidato (a)	Código
----------------------------	---------------------------------	---------------

Teresina/PI, 04 de julho de 2008.

Questão 01 / Físico-Química. (Valor 1,5 pontos)

Uma amostra de 1,0 mol de *gás ideal*, com capacidade calorífica molar a volume constante $C_v = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, está inicialmente à pressão de 3,25 atm e temperatura de 310 K. A amostra sofre uma *expansão adiabática reversível*, até sua pressão atingir 2,50 atm. Calcule o volume e a temperatura finais e também o trabalho w_{ad} efetuado sobre o sistema. Confira as unidades!

Relações úteis: $pV = nRT$ ($R = 0,08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
 $C_p - C_v = R$ ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
 $V_f = [V_i^\gamma (p_i / p_f)]^{(1/\gamma)}$;
 $\gamma = C_p / C_v$; $T_f = T_i (V_i / V_f)^{(1/c)}$;
 $c = C_v / R$ ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);
 $w_{ad} = C_v \Delta T$; $\Delta T = T_f - T_i$

Questão 02 / Inorgânica. (Valor 1,5 pontos)

Considerando os seguintes itens responda:

- Encontre o número de coordenação total, as cargas formais e a estrutura geométrica do composto oxifluoreto de xenônio (XeOF_4).
- A ordem crescente qualitativa de comprimento de ligação para as espécies F_2 , NO^+ , CN^- e O_2^+ é $\text{CN}^- < \text{NO}^+ \sim \text{O}_2^+ < \text{F}_2$. Explique esta observação utilizando a teoria dos orbitais moleculares (TOM).
- O composto PF_5 é um gás incolor e altamente reativo, já o composto PH_5 não existe. Por quê?

Questão 03 / Analítica. (Valor 1,5 pontos)

Discuta volumetria de complexação levando-se em conta os seguintes itens:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| a) Fundamentos da complexação | b) Efeito quelante |
| c) Constante de formação condicional | d) Titulação |
| complexométrica | |
| e) Agente complexante auxiliar | f) Titulação de retorno |
| g) Indicadores metalocrômicos | |

Questão 04 / Orgânica. (Valor 1,0 ponto)

Preveja quais são os produtos da adição de bromo ao *cis*- e ao *trans*-but-2-eno. Represente cada estereoisômero usando projeção de Fisher. Atribua as designações R/S de cada um dos estereoisômeros. Explique porque os produtos de ambas as reações são opticamente inativos.

Questão 05 / Físico-Química. (Valor 1,0 ponto)

Uma reação química possui constante de velocidade $2,80 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à temperatura de 30 °C. Assuma que a reação siga a equação de Arrhenius. A energia de ativação da reação foi determinada como sendo $E_a = 64,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1 kJ = 1000 J). Calcule:

- o valor da constante de velocidade para a reação, à temperatura de 50 °C
- o fator pré-exponencial, A. Coloque as unidades corretas!

Relações úteis: $k = A e^{-E_a/RT}$ ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); $T/K = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$.

Questão 06 / Inorgânica. (Valor 1,0 ponto)

A configuração eletrônica do cobalto pode ser representada por $[\text{Ar}]4s^23d^7$. A tabela abaixo mostra três complexos octaédricos de cobalto com diferentes ligantes e seus

respectivos valores nos máximos de absorção observados em seus espectros eletrônicos:

Íon Complexo	Comprimento de onda (λ_{max} absorção)
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	700 nm
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475 nm
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	310 nm

O complexo $[\text{CoF}_6]^{3-}$ é paramagnético enquanto os outros dois são diamagnéticos.

- Determine a configuração (na forma $t_2g^m e_g^n$) para cada um dos três íons complexos
- Interprete a variação nos valores de absorção dos três íons complexos
- Encontre a energia (qualitativa) de estabilização de campo cristalino (EECC) para as espécies acima

Questão 07 / Analítica. (Valor 1,0 ponto)

50 mL de uma solução de NaSCN 0,1 mol L⁻¹ foi colocado numa cela e titulado com AgNO₃ 0,2 mol L⁻¹ em um sistema de titulação potenciométrica. Encontre o potencial da cela no ponto de equivalência.

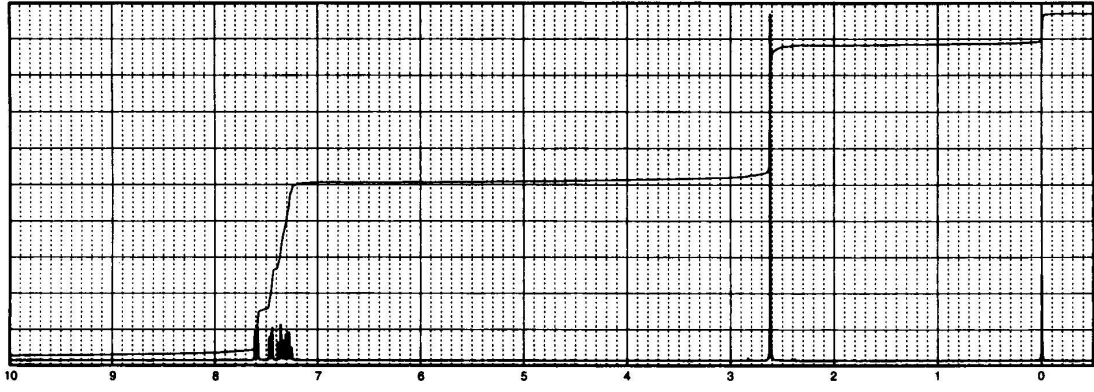
Semi-reação: $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ ECS//solução titulante/Ag_(s)

Dados: $E = 0,799 \text{ V}$; $E(\text{calomelano}) = 0,241 \text{ V}$; $K_{ps}(\text{AgSCN}) = 1,1 \times 10^{-12}$

Questão 08 - Orgânica. (Valor 1,5 pontos)

Um composto **A** reage com Br₂/FeBr₃ conduzindo ao composto **B**. Este último reage com cloreto de acetila em presença de AlCl₃ produzindo uma mistura de isômeros de fórmula molecular C₈H₇BrO. Após a separação da mistura, um dos produtos (isômero **C**) apresentou um espectro na região do infravermelho com uma forte absorção a 1698 cm⁻¹. O espectro de RMN ¹H a 300 MHz de **C** com a respectiva expansão da região de δ 7,7 a 7,2 é mostrado a seguir.

- Que tipo de grupamento é responsável pela absorção a 1698 cm⁻¹?
- Indique a multiplicidade e calcule as constantes de acoplamento para os hidrogênios responsáveis por cada um dos sinais apresentados na expansão.
- Determine as estruturas de **A**, **B** e **C**.
- Qual(is) seria(m) o(s) produto(s) se a reação de **A** fosse realizada primeiramente com cloreto de acetila em presença de AlCl₃ e posteriormente com Br₂/FeBr₃.



2285.26
2283.88

2277.40
2276.12

2244.41
2242.49

2236.83
2234.91

2217.82
2216.54

2210.42
2209.14

2202.93
2201.56

2195.07
2193.15

2187.22
2185.39

2179.81
2177.99

