



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



EXAME SELETIVO PARA INGRESSO NO CURSO DE MESTRADO (EDITAL 01/2024) E DOUTORADO (EDITAL 02/2024) EM QUÍMICA

INSTRUÇÕES:

- Utilizar caneta esferográfica AZUL ou PRETA.
- Utilizar somente a calculadora científica.
- **PREENCHA** a ficha de identificação abaixo.
- **UTILIZE** os espaços em branco para responder as questões.
- **APRESENTE** todos os cálculos utilizados para alcançar os resultados.
- A identificação na folha de resposta será feita exclusivamente através do número de 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.

Código de identificação: _____

Nome do candidato: _____

Assinatura: _____



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



Tabela periódica

18	2	10	9	8	7	6	5	13	14	15	16	17	18
He	Ne	F	O	N	C	B	5	13	14	15	16	17	18
hélio 4,0026	neônio 20,180	flúor 18,998	oxigênio 15,999	nitrogênio 14,007	carbono 12,011	boro 10,81	13	14	15	16	17	18	18
3	4	9	8	7	6	5	13	14	15	16	17	18	18
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
lítio 6,94	berílio 9,0122	boro 10,81	carbono 12,011	nitrogênio 14,007	oxigênio 15,999	flúor 18,998	neônio 20,180	sódio 22,990	magnésio 24,305	alumínio 26,982	silício 28,085	fosforo 30,974	enxofre 32,06
11	12	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
sódio 22,990	magnésio 24,305	potássio 39,098	calcio 40,078(4)	escândio 44,956	titânio 47,867	vanádio 50,942	cromo 51,996	manganês 54,938	ferro 55,845(2)	cobalto 58,933	níquel 58,693	cobre 63,546(3)	zinco 65,38(2)
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
rubídio 85,468	estrôncio 87,62	ítrio 88,906	zircônio 91,224(2)	níbio 92,906	molibdênio 95,95	tecnécio	rutênio 101,07(2)	ródio 102,91	paládio 106,42	prata 107,87	cadmíio 112,41	índio 114,82	estanho 118,71
55	56	57 a 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
césio 132,91	bário 137,33		hafnio 178,486(6)	tântalo 180,95	tungstênio 183,84	rênio 186,21	osmio 192,22(3)	irídio 192,22	platina 195,08	ouro 196,97	mercúrio 200,59	talho 204,38	chumbo 207,2
87	88	89 a 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl
frâncio	rádio		rutherfordio	dubnio	seabórgio	bóhrio	hássio	meitnério	damásctio	roentgênio	copernício	nihônio	fleróvio
118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131
Og	Lr	No	Md	Fm	Es	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
oganessônio	laurêncio	nobelio	mendelévio	férmio	einsteinio	dísmio	holmio	érbio	tulio	ítrio	lutécio		
118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131
Og	Lr	No	Md	Fm	Es	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
oganessônio	laurêncio	nobelio	mendelévio	férmio	einsteinio	dísmio	holmio	érbio	tulio	ítrio	lutécio		

www.tabelaperiodica.org



Este QR Code dá acesso gratuito
 ao conteúdo de química do curso
 sobre os elementos químicos.

Licença de uso Creative Commons BY-NC-SA 4.0 - Uma licença para fins educacionais
 sob o domínio público da UFPI
 Versão IUPAC/SBQ (pt-br) com 5 algoritmos significativos, baseada em DOI:10.1515/pac-2015-0204 - atualizada em 23 de fevereiro de 2022



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

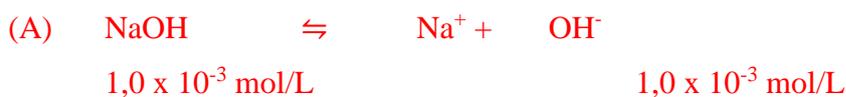


Código de Identificação: _____

Q01- Associe a primeira coluna (solução) com a segunda coluna (valor do pH). Observe que a segunda coluna tem três itens a mais, portanto devem ficar três itens sem associação.

(A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH	(D) 11,8
(B) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_3CCOOH ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)	(E) 11,1
(C) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl	(A) 11,0
(D) $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ca(OH)_2	(F) 2,0
(E) $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 ($K_a = 5,7 \times 10^{-10}$)	(G) 7,0
(F) $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_2 ($K_a = 7,1 \times 10^{-4}$)	(C) 2,3
(G) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	(B) 3,4
	() 1,0
	() 11,5
	() 3,0

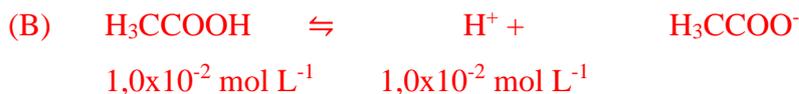
Respostas:



$$\text{pOH} = -\log(1,0 \times 10^{-3})$$

$$\text{pOH} = 3$$

$$\text{pH} = 11$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \times 10^{-5} \qquad \frac{[\text{H}^+]^2}{\sim 1,0 \times 10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-5} \qquad [\text{H}^+] = 4,24 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \sim 3,4$$



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



$$0,005 \text{ mol/L} \qquad 0,005 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(0,005)$$

$$\text{pH} = 2,3$$



$$3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \qquad 2 \times (3,2 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(6,4 \times 10^{-3} \text{ M})$$

$$\text{pOH} = 2,2$$

$$\text{pH} = 11,8$$



$$K_b = \frac{k_w}{k_a} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{\sim 0,0750} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 2,9$$

$$\text{pH} = 11,1$$



$$0,120 \text{ mol L}^{-1} \qquad 0,120 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 7,1 \times 10^{-4} \qquad \frac{[\text{H}^+]^2}{\sim 0,120} = 7,1 \times 10^{-4} \qquad [\text{H}^+] = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \sim 2,0$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_a k_w}{k_b}} \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{(5,70 \times 10^{-10}) \times (1,0 \times 10^{-14})}{5,71 \times 10^{-10}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 7,0$$



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



Código de Identificação: _____

Q02 – Classifique as sentenças a seguir como verdadeira (V) ou falsa (F):

- a) (**V**) Em volumetria, a retrotitulação é um processo no qual o excesso de uma solução padrão usada para consumir o analito é determinada por uma segunda solução padrão.
- b) (**F**) No ponto de equivalência de uma titulação ácido-base os íons hidrônio e hidróxido estão presentes em concentração igual, portanto, o pH da solução deve ser neutro.
- c) (**F**) Na pós-equivalência de uma titulação ácido-base o pH da solução é controlado pela concentração do excesso do titulado.
- d) (**F**) Em volumetria de precipitação os métodos de Mohr, Volhard e Fajans utilizam o cromato, o tiocianato e os indicadores de adsorção, respectivamente, para detecção do ponto final.
- e) (**F**) O método de volhard deve ser realizado em meio básico para evitar a precipitação do indicador.
- f) (**V**) O EDTA é um titulante que forma complexos na proporção 1:1 com diversos íons metálicos independente de sua carga.
- g) (**V**) O íon MnO_4^- pode ser empregada como indicador do ponto final nas titulações redox.



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



Código de Identificação: _____

Q03 – Uma amostra de NaCl pesando 6,0 g são dissolvidos em água e o volume completado com 500 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25 mL desta solução necessitou de 38,0 mL de AgNO_3 0,10 mol L^{-1} , para a precipitação de todo o íon cloreto na forma de AgCl. No teste em branco, foram consumidos 0,15 mL de solução de AgNO_3 . Determine o grau de pureza do sal analisado.

$$C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = (38,0 - 0,15) \text{ mL} = 37,85 \text{ mL}$$

$$MM_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g/mol}$$



$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{NaCl}}$$

$$C_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{MM_{\text{NaCl}}}$$

$$0,1 \times 37,85 \times 10^{-3} \times 58,44 = m_{\text{NaCl}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 0,221 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 25 \text{ mL}$$

$$X \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 500 \text{ mL}$$

$$X = 4,42 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x$$

$$6,0 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 100\%$$

$$X = 73,7\%$$



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



Código de Identificação: _____

Q04 – Associe a primeira coluna com a segunda coluna. *Observe que a segunda coluna tem quatro itens a mais, portanto devem ficar quatro itens sem marcar:*

(A)	Reações de oxidação de álcoois primários, secundários e aldeídos dão, respectivamente:	(D)	acetato
(B)	Aminas e fenóis são respectivamente:	()	aldeídos, cetonas e ésteres
(C)	A reação de hidrólise de ésteres forma:	(G)	álcool secundário e terciário
(D)	A base conjugada do ácido etanoico é:	()	sp , sp^2 e sp^3
(E)	Propanona forma ligação de hidrogênio com:	()	substituição eletrofílica
(F)	A reação característica do grupo carbonílico dos aldeídos e cetonas é:	()	álcool primário e secundário
(G)	A reação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ com aldeído ou cetona e, em seguida, hidrólise ácida forma, respectivamente:	(H)	sp^3 , sp^2 e sp
(H)	Etano, etileno e acetileno têm hibridização, respectivamente	(E)	água e metanol
(I)	A reação de desidratação de álcoois, forma:	(B)	bases e ácidos
(J)	A reação característica dos ácidos carboxílicos e derivados é:	(C)	ácido carboxílico e álcool
		(J)	substituição nucleofílica
		(A)	ácidos carboxílicos, cetonas e ácido carboxílicos
		(I)	alcenos
		(F)	adição nucleofílica



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



Código de Identificação: _____

Q05 - Classifique as sentenças a seguir como Verdadeira (V) ou Falsa (F):

a)	(F)	Uma molécula com carbono assimétrico e configuração <i>R</i> faz girar o plano de luz polarizada sempre no sentido horário
b)	(V)	Uma substância levógira desvia o plano de polarização da luz no sentido anti-horário
c)	(V)	Uma molécula com um só carbono assimétrico é sempre quiral
d)	(V)	Uma molécula com vários carbonos assimétricos nem sempre é quiral
e)	(V)	Um composto que tenha vários centros assimétricos e um plano de simetria é meso
f)	(F)	Duas estruturas quaisquer constituem um par de enantiômeros se não são sobreponíveis
g)	(F)	Só os racematos não desviam o plano de luz polarizada
h)	(V)	Quando uma estrutura e sua imagem especular não são sobreponíveis, existe quiralidade
i)	(F)	A reação do etilenoglicol em meio ácido forma um cetel acíclico
j)	(F)	A reação de adição de reagente de Grignard a um aldeído ou cetona forma como produto um álcool terciário



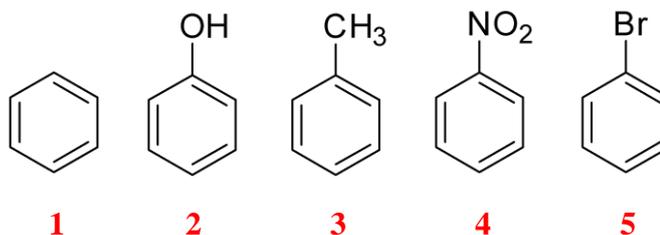
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Código de Identificação: _____

Q06. Responda as questões que seguem:

A) Liste as substâncias a seguir em ordem decrescente de reatividade em uma substituição eletrofílica e explique.

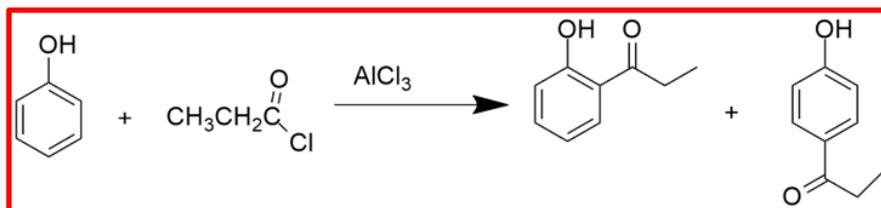


$2 > 3 > 1 > 5 > 4$

Os grupos OH e CH₃ são doadores de elétron e deixam o anel mais reativo do que o benzeno (1), entretanto, o efeito doador do OH é maior.

Os grupos NO₂ e Br são retiradores de elétron e deixam o anel menos reativo do que o benzeno (1), entretanto, o efeito retirador de elétron do NO₂ é maior.

B1) Escreva a estrutura do(s) produto(s) principal(is) da reação do **fenol** com o cloreto de propanoíla em presença de AlCl₃.

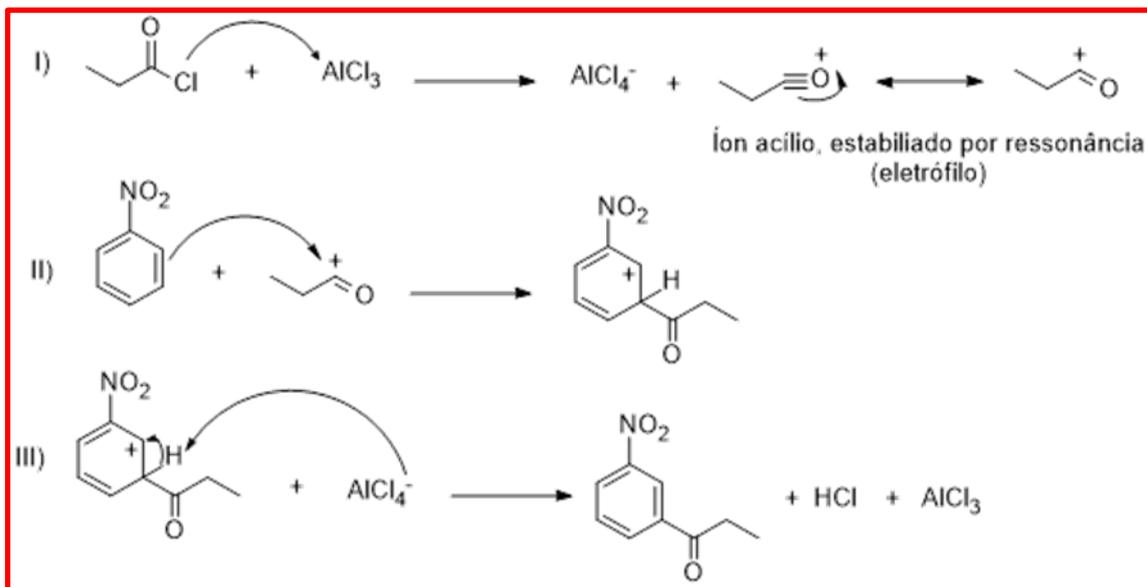




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



B2) Mostre o mecanismo de formação do produto da reação do **nitrobenzeno** com o cloreto de propanoíla, em presença de AlCl_3 .





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



Código de Identificação: _____

Q07 - Numa bela manhã de sol em Teresina, Jorge, suando em sua kitnet, decidiu tentar se refrescar. Lembrando das aulas de Físico-Química, ele fechou todas as portas e janelas e abriu a geladeira, esperando que ela resfriasse o ambiente. Com base na primeira lei da termodinâmica, a ideia de Jorge vai:

- a) Resfriar o ambiente, pois o ar frio da geladeira se espalhará pelo local.
- b) Manter a temperatura do ambiente, já que o calor retirado de dentro da geladeira é equilibrado pelo calor gerado pelo motor.
- c) Esquentar o ambiente, pois a geladeira retira calor do interior e o transfere para o ambiente, além de gerar calor extra pelo motor.
- d) Manter a temperatura do ambiente, pois a geladeira só resfria áreas próximas à porta.
- e) Resfriar o ambiente, mas apenas se a geladeira for deixada aberta por um longo período de tempo.

Resposta correta: c

Justificativa:

Com base na primeira lei da termodinâmica, a geladeira retira calor do seu interior e o transfere para o ambiente externo, ao mesmo tempo que gera calor adicional pelo funcionamento do motor. Isso faz com que, ao invés de resfriar, o ambiente aqueça.



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



Código de Identificação: _____

Q08 - Viajando por Pedro II, no Piauí, Jorge calibrou os pneus do seu carro até a pressão de 32 lb in^{-2} ($1,00 \text{ atm} = 14,7 \text{ lb in}^{-2}$) em um dia em que a temperatura era de $16 \text{ }^\circ\text{C}$ (considere o pneu nessa mesma temperatura). Supondo que o volume do pneu seja constante e não haja fuga de ar, qual será a pressão nos pneus, quando sua temperatura estiver em $38 \text{ }^\circ\text{C}$?

- a) A pressão nos pneus será $2,27 \text{ atm}$.
- b) A pressão nos pneus será $2,30 \text{ atm}$.
- c) A pressão nos pneus será $2,35 \text{ atm}$.**
- d) A pressão nos pneus será $2,42 \text{ atm}$.
- e) A pressão nos pneus será $2,48 \text{ atm}$.

(DADOS: $PV = nRT$; $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$; $T_K = T_{^\circ\text{C}} + 273$)

Resposta correta: c

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 \rightarrow 2,18 \text{ atm}/289\text{K} = P_2/311\text{K} \rightarrow \mathbf{P_2 = \sim 2,346 \text{ atm}}$$



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



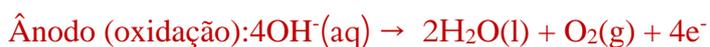
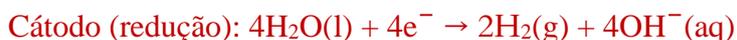
Código de Identificação: _____

Q09 - A produção de hidrogênio verde, considerada uma alternativa promissora e sustentável para a geração de energia limpa, utiliza a eletrólise da água para separar o gás hidrogênio (H_2) do oxigênio (O_2), utilizando fontes renováveis de energia, como solar ou eólica. Sabendo que a eletrólise da água é um processo eletroquímico, responda:

- Escreva as semi-reações de oxidação e redução que ocorrem na eletrólise da água.
- Qual é a relação entre o potencial padrão das semi-reações e a eficiência energética do processo de produção de hidrogênio verde?
- Quais são os principais desafios técnico-econômicos relacionados ao uso de eletrólise para a produção de hidrogênio verde em larga escala?

Resolução esperada:

a) As semi-reações que ocorrem na eletrólise da água são:



b) A eficiência energética do processo de produção de hidrogênio verde está diretamente relacionada à diferença de potencial entre as semi-reações de oxidação e redução. Quanto maior a diferença de potencial padrão entre essas reações, mais energia elétrica é necessária para promover a eletrólise da água. O potencial mínimo teórico necessário para dividir a água em hidrogênio e oxigênio é 1,23 V, mas, na prática, a eficiência do processo é menor devido às perdas por sobrepotenciais e resistência interna da célula eletrolítica.



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



c) Os principais desafios relacionados à produção de hidrogênio verde por eletrólise em larga escala são:

- **Custo elevado da eletricidade renovável:** O processo requer grandes quantidades de energia elétrica, e a viabilidade depende de fontes renováveis baratas e abundantes.
- **Eficiência energética:** As perdas energéticas durante a eletrólise reduzem a eficiência do processo.
- **Infraestrutura:** A produção, armazenamento e transporte de hidrogênio exigem investimentos em infraestrutura que ainda não está amplamente disponível.
- **Material dos eletrodos:** Eletrodos resistentes à corrosão e com alta atividade catalítica são necessários, mas podem ser caros, especialmente os que utilizam metais nobres.



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



Código de Identificação: _____

Q10 – Explique a diferença entre orbitais e órbitas no contexto da teoria quântica.

Na teoria quântica, os orbitais são regiões ao redor do núcleo de um átomo onde é mais provável encontrar um elétron. A probabilidade de encontrar um elétron em um ponto é dada pelo quadrado da função de onda, chamado densidade de probabilidade. Diferentemente das órbitas circulares da física clássica, os orbitais são descritos por funções matemáticas chamadas funções de onda, que derivam da equação de Schrödinger. Esses orbitais têm formas específicas (como esféricas, lobulares, etc.) e energias associadas, e são classificados em níveis de energia e subníveis (s, p, d, f), dependendo de suas formas e de suas complexidades. Os modelos atômicos de Rutherford e Bohr introduziram a ideia de órbitas fixas e com trajetórias bem definidas para os elétrons ao redor do núcleo atômico. O desenvolvimento dos modelos quânticos permitiu a substituição das órbitas por orbitais, descrevendo os elétrons como distribuições de probabilidade em vez de trajetórias energéticas definidas. Esta abordagem reflete a natureza probabilística dos elétrons e se alinha com os princípios fundamentais da mecânica quântica, proporcionando uma compreensão mais rica e precisa sobre as propriedades físicas e químicas da matéria.



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



Código de Identificação: _____

Q11 - O teorema de Jahn-Teller estabelece que um sistema degenerado tende a perder espontaneamente sua degenerescência mediante o abaixamento de simetria. Considerando esta teoria e os dados espectroscópicos abaixo, julgue os itens a seguir colocando V para VERDADEIRO e F para FALSO.

Íon complexo	Frequência da banda M-O (cm-1)	Observações sobre a distorção
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	600	Banda larga e deslocada para menor frequência
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	480	Banda mais estreita, sem deslocamento significativo
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	530	Banda larga e deslocada para menor frequência

1. (**V**) Para o íon complexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, a absorção na região de 600-700 nm (UV-Vis) está relacionada às transições d-d que são fortemente afetadas pelo efeito Jahn-Teller.
2. (**V**) O deslocamento da banda de absorção M-O para frequências menores em $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ está associado à distorção octaédrica induzida pelo efeito Jahn-Teller, similar ao que ocorre em $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.
3. (**V**) No íon complexo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, o efeito Jahn-Teller resultará em um desvio significativo nos valores de absorção no espectro UV-visível em comparação com o comportamento de um complexo octaédrico perfeito.
4. (**F**) A banda de absorção M-O no $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ é mais estreita e deslocada para frequências mais altas do que no $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.
5. (**F**) No íon complexo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, o efeito Jahn-Teller resulta em uma distorção esférica, como uma compressão uniforme de todas as ligações.
6. (**V**) Em $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, o efeito Jahn-Teller causa uma separação dos níveis dz² e dx_y, o que pode ser observado como uma mudança nas bandas de absorção no espectro UV-visível.
7. (**V**) O íon complexo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ apresenta uma banda de absorção M-O mais estreita, o que pode indicar que o efeito Jahn-Teller não causou uma distorção significativa na geometria octaédrica.
8. (**V**) O efeito Jahn-Teller em complexos de metais de transição é mais comum quando o metal possui uma configuração eletrônica com um número ímpar de elétrons no subnível d.
9. (**V**) A geometria quadrática plana (D_{4h}) pode ser entendida como uma continuação da deformação Jahn-Teller tetragonal, onde os ligantes no eixo z são totalmente retirados.



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



Código de Identificação: _____

1. Verdadeiro – O íon Cu^{2+} ($3d^9$) apresenta degeneração dos orbitais d, e o efeito Jahn-Teller resulta em distorções na estrutura octaédrica. Essas distorções afetam diretamente as transições d-d, que são responsáveis pela absorção na região de 600-700 nm no espectro UV-visível, frequentemente associada às transições entre orbitais d degenerados.
2. Verdadeiro – Tanto $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ quanto $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ($3d^1$) apresentam bandas de absorção M-O largas e deslocadas para frequências menores, o que está associado à distorção octaédrica induzida pelo efeito Jahn-Teller. Isso indica uma remoção da degeneração dos orbitais d nos dois casos, com consequente modificação das vibrações M-O.
3. Verdadeiro – O Ti^{3+} tem a configuração $3d^1$ e, portanto, apresenta degeneração dos orbitais d. O efeito Jahn-Teller remove essa degeneração, o que causa uma mudança nas energias de absorção de transições eletrônicas, resultando em um deslocamento significativo nas bandas de absorção no espectro UV-visível.
4. Falso – A banda de absorção M-O no $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ não é mais estreita. A tabela mostra que a banda de absorção para $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ é larga e deslocada para menor frequência, ao contrário da banda de $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, que é mais estreita (480 cm^{-1}).
5. Falso – O efeito Jahn-Teller em complexos octaédricos geralmente resulta em distorções elipsoides, não esféricas.
6. Verdadeiro – O efeito Jahn-Teller em $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ pode causar uma separação dos níveis dz^2 e dxy , resultando em distorções que afetam as transições d-d. Isso é refletido nas mudanças nas bandas de absorção no espectro UV-visível, que se deslocam e se tornam mais intensas ou mais fracas dependendo da configuração dos orbitais d e da força de campo ligante.



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



7. Verdadeiro – O complexo $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ apresenta uma banda estreita em 480 cm^{-1} , o que indica que a distorção provocada pelo efeito Jahn-Teller não é tão pronunciada. Isso sugere que a geometria octaédrica não foi tão distorcida como nos complexos $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

8. Verdadeiro – A mudança de simetria causada pelo efeito Jahn-Teller não depende do número de elétrons ser ímpar. O efeito Jahn-Teller é uma manifestação da necessidade de sistemas quânticos de minimizar a energia total, levando à distorção e à quebra da degenerescência dos orbitais em complexos de metais de transição, independentemente do número de elétrons ser par ou ímpar.

9. Verdadeiro - Quando os ligantes são totalmente retirados do eixo z, a geometria resultante não possui mais a característica tridimensional do octaedro, mas assume uma configuração bidimensional onde os ligantes restantes se organizam em um plano xy.



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



Código de Identificação: _____

Q12 – Considere as seguintes espécies: SO_2Cl_2 , PCl_5 , SF_6 , SNF_3 e CO em termos da geometria, número de coordenação total (NCT), teoria dos orbitais moleculares e polaridade. Com base nestes conceitos, analise as afirmativas abaixo.

1. A molécula SO_2Cl_2 tem geometria angular e é polar, pois a distribuição assimétrica dos átomos resulta em um dipolo permanente.
2. O número de coordenação total de PCl_5 é 5, e sua geometria é bipirâmide trigonal.
3. A molécula SF_6 possui $\text{NCT} = 6$ e apresenta uma geometria octaédrica, sendo polar devido à simetria dos seus ligantes.
4. A molécula SNF_3 possui geometria tetraédrica distorcida e possibilidade de expansão do octeto no átomo central.
5. A molécula CO é uma espécie diamagnética, geometria linear e apolar.

Assinale a alternativa **CORRETA**:

- a) Se todas as afirmativas estão corretas
- b) Se as afirmativas I, II, III e IV estão corretas
- c) Se as afirmativas I, III, IV e V estão corretas
- d) Se as afirmativas I, II e IV estão corretas
- e) Se apenas as afirmativas III e V estão corretas

Resposta correta: letra d

1. **Verdadeiro** – O composto SO_2Cl_2 apresenta duas ligações duplas com os átomos de oxigênio e duas ligações simples com os átomos de cloro. Como resultado, a estrutura não possui pares de elétrons não ligantes no átomo de enxofre, mas a presença de ligações duplas afeta a geometria. Como os átomos de oxigênio são mais eletronegativos que o enxofre e os átomos de cloro também possuem uma diferença de eletronegatividade com o enxofre, isso cria dipolos em direções diferentes resultando em uma molécula polar. Embora a presença de quatro grupos de ligantes (duas ligações duplas e duas ligações simples) sugira uma geometria tetraédrica distorcida, as ligações $\text{S}=\text{O}$



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



e S-Cl individualmente apresentam comportamentos angulares devido à repulsão eletrônica entre diferentes tipos de ligações. O maior volume e força de repulsão das ligações S=O comprime os ângulos entre as ligações S-Cl, necessitando minimizar essa repulsão.

2. **Verdadeiro** – O número de coordenação de PCl_5 é 5, já que o fósforo está ligado a 5 ligantes cloro e não há par(es) isolado(s) de elétrons sobre o átomo central. Sua geometria é bipirâmide trigonal, onde três ligantes ocupam posições equatoriais e dois ligantes ocupam as posições axiais.

3. **Falso** – A molécula SF_6 possui número de coordenação 6, pois o enxofre está coordenado a 6 ligantes flúor. Embora o átomo de enxofre (S) esteja ligado a seis átomos de flúor (F), que são altamente eletronegativos, a molécula possui uma geometria octaédrica altamente simétrica. Nessa disposição, os dipolos gerados pelas diferenças de eletronegatividade entre o enxofre e os átomos F são direcionados de maneira simétrica e se cancelam mutuamente. Como resultado, o momento dipolar total da molécula é zero, tornando-a apolar, apesar das ligações individuais serem polares.

4. **Verdadeiro** – A molécula SNF_3 possui uma geometria tetraédrica distorcida, com três ligações simples S-F e uma ligação tripla S-N. Há necessidade de expansão do octeto no átomo central enxofre (de 8 para 12 elétrons) para que as cargas formais dos elementos obedeçam ao princípio da eletroneutralidade.

5. **Falso** – A molécula CO tem uma geometria linear, pois é composta por dois átomos (carbono e oxigênio) ligados por uma tripla ligação. Em relação à polaridade, a molécula de CO é ligeiramente polar. Embora tenha uma geometria linear e simétrica, o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono, criando um dipolo com a densidade eletrônica mais concentrada no átomo de oxigênio. Isso gera um pequeno momento dipolar, tornando a molécula levemente polar. Considerando a construção dos orbitais moleculares, observa-se que no diagrama TOM para CO não há elétrons desemparelhados ($p_{2p_y^2}$, $p_{2p_x^2}$ e $s_{2p_z^2}$) possuindo caráter diamagnético.