



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

**EXAME DE SELECÃO PARA O MESTRADO
GABARITO - Provas de Proposições Múltiplas**

Prova de Química Analítica

Questão 1	Questão 2	Questão 3	Questão 4
01 + 08 + 16 + 32 = 57	01 + 04 + 16 = 21	01 + 08 + 16 + 32 = 57	01 + 08 = 09

Prova de Físico-Química

Questão 5	Questão 6	Questão 7	Questão 8
02 + 04 = 06	01 + 02 + 08 + 32 = 43	01 + 32 = 33	04 + 08 + 32 = 44

Prova de Química Inorgânica

Questão 1	Questão 2	Questão 3	Questão 4
08 + 16 = 24	01 + 04 = 05	04 + 08 = 12	01 + 16 = 17

Prova de Química Orgânica

Questão 5	Questão 6	Questão 7	Questão 8
02 + 04 + 32 = 38	01 + 08 = 09	04 + 08 + 16 = 28	02 + 08 = 10



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO

GABARITO - Provas de Questões Discursivas

Prova de Química Analítica (Questão 9)

Considere um frasco contendo 50,0 mL de solução de hipoclorito de sódio $2,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($pK_a \text{ HOCl} = 7,52$). Para efeitos de cálculo, despreze a contribuição da força iônica.

(a) Estime o pH da solução.

→ Sabendo-se que $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{OH}^-$, têm-se que $K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]}$.

No equilíbrio, $[\text{OCl}^-] = 2,15 \times 10^{-3} - [\text{OH}^-]$. Se $K_b = K_w/K_a = 3,31 \times 10^{-7}$, têm-se que:

$$3,31 \times 10^{-7} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{(2,15 \times 10^{-3}) - [\text{OH}^-]}; [\text{OH}^-] = 2,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Nestas condições, a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,77 \times 10^{-10}$, o que significa que o pH da solução equivale a **9,42**.

(b) Estime o pH da solução após a adição de 25,00 mL de HNO_3 $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

→ A adição de HNO_3 consome OCl^- , convertendo-o em HOCl . Desta forma,

$$n_{\text{OCl}^-} = [(2,15 \times 10^{-3}) (50,00)] - [(2,00 \times 10^{-3}) (25,00)] = 0,058 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{HOCl}} = (2,00 \times 10^{-3}) (25,00) = 0,0500 \text{ mmol}$$

Aplicando-se a equação de Henderson-Hasselbalch, têm-se que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 7,52 + \log (0,058/0,0500) \text{ e, portanto, } \text{pH} = 7,6$$

(c) Determine o pH da solução do item (b) após a adição de 10,00 mL de KOH $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Justifique o resultado.

→ De maneira análoga ao exposto no item anterior, a adição de KOH consome HOCl , convertendo-o em OCl^- . Desta forma,

$$n_{\text{OCl}^-} = [0,058] + [(1,50 \times 10^{-3}) (10,00)] = 0,073 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{HOCl}} = [0,0500] - [(1,50 \times 10^{-3}) (10,00)] = 0,0350 \text{ mmol}$$

Aplicando-se a equação de Henderson-Hasselbalch, têm-se que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 7,52 + \log (0,073/0,0350) \text{ e, portanto, } \text{pH} = 7,8. \text{ Observa-se que a variação de pH é}$$

pequena, já que a solução de OCl^-/HOCl constitui-se em uma solução tampão.



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO

GABARITO - Provas de Questões Discursivas

Prova de Físico-Química (Questão 10)

Algumas expressões que descrevem o equilíbrio termodinâmico em soluções ideais podem ser usadas para soluções reais, porém com algumas aproximações e/ou ligeiras adaptações. Abaixo há uma compilação dos modelos que são comumente apresentados nas disciplinas de graduação em química.

- (I) Modelo da Solução Diluta Ideal
- (II) Modelo da Solução Regular (de Hildebrand)
- (III) Introdução do conceito de Atividade molar

Em relação a estes modelos, responda às questões abaixo, respeitando o espaço fornecido.

(a) *Diga o nome e escreva a expressão da lei empírica que é obedecida pelo solvente na aproximação da solução diluta ideal, isto é, no limite de $x_A \rightarrow 1$.*

→ Lei de Raoult, $p_A = x_A p_A^*$

(b) *Diga o nome e escreva a expressão da lei empírica que é obedecida pelo solvente na aproximação da solução diluta ideal, isto é, no limite de $x_B \rightarrow 0$.*

→ Lei de Raoult, $p_A = x_A p_A^*$

(c) *O modelo das Soluções Regulares descreve algumas funções de excesso, em relação ao modelo da solução ideal. Como é a entropia de excesso, S^E , neste modelo?*

→ Nula (igual a zero, pois neste modelo as misturas são entropicamente ideais).

(d) *Em relação à H^E no modelo das Soluções Regulares, qual é o sinal do valor do parâmetro de interação β de uma mistura cujo processo de solubilização é exotérmico? O que isto representa a nível molecular?*

→ Se o processo é exotérmico, β é negativo. Isto significa que as forças intermoleculares adesivas (entre os componentes na mistura) são mais fortes do que as forças intermoleculares coesivas (as que existiam entre os componentes puros).

(e) *Como a equação que expressa o potencial químico de uma solução ideal deve ser ajustada se introduzimos o conceito de atividade molar, na aplicação do modelo em soluções reais? Re-escreva a equação de maneira apropriada.*

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

$$\rightarrow \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

(f) *Calcule a variação do potencial químico do componente A quando 6,0 mol deste são misturados com 4,0 mol do componente B, a 298,2 K. Considere que o coeficiente de atividade de A nesta mistura é 2,56 nestas condições.*

→

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^* = RT \ln a_A = RT \ln(\gamma_A x_A)$$

$$\Delta\mu_A = (8,314 \text{ JKmol}^{-1})(298,2 \text{ K}) \ln \left[(2,56) \left(\frac{6,0 \text{ mol}}{10,0 \text{ mol}} \right) \right]$$

$$\Delta\mu_A = 1,1 \text{ kJmol}^{-1}$$



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO

GABARITO - Provas de Questões Discursivas

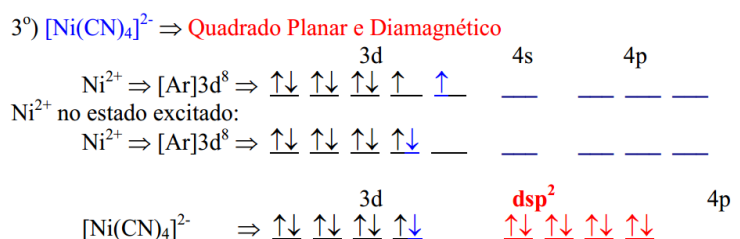
Prova de Química Inorgânica (Questão 9)

(a) *Explique por que o silício não é capaz de formar cadeias longas e múltiplas, como o carbono.*

→ Por apresentar maior raio e os elétrons de valência apresentarem maior energia potencial, a energia da ligação Si-Si não é tão alta como a C-C. Além disso, o maior raio dificulta a sobreposição de orbitais p de realizarem ligações pi, como o carbono.

(b) *Determine, utilizando a teoria de ligação de valência, a geometria e o magnetismo do composto $[Ni(CN)_4]^{2-}$.*

→ $[Ni(CN)_4]^{2-} \Rightarrow$ Quadrado Planar e Diamagnético
Ciano – ligante de campo forte – emparelha elétrons.



(c) *Explique brevemente as duas regras de seleção para que uma transição eletrônica seja permitida.*

→ A aplicação de qualquer regra que restrinja a transição eletrônica implica dizer que ela é proibida em relação à regra. Isto significa que a transição eletrônica não aconteça, mas sim que sua probabilidade de esta acontecer foi restringida e, em consequência, sua intensidade diminuída. Estas regras são denominadas de Regras de Seleção.

Regra de spin: Transições entre estados (termos) de diferentes multiplicidades de spin são proibidas. Esta é uma regra muito restritiva e as intensidades das transições são muito pequenas. Na prática, essas transições são ignoradas. A regra de transição é relaxada pelo acoplamento spin-órbita.

Regra de Laporte ou simetria ou paridade: As transições entre termos de mesma paridade $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas. Observe que para aplicá-la, a geometria do complexo deve ter um centro de inversão. Então, ela não afeta as complexos tetraédricos, por exemplo. A regra é relaxada durante a vibração das ligações dos complexos octaédricos, em que o centro de inversão é perdido.

(d) *Diferencie, usando argumentos de orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), uma ligação iônica de uma ligação covalente.*

→ Em uma ligação mais covalente, as energias potenciais dos dois átomos envolvidos são mais próximas e, portanto, a energia do HOMO de cada um dos dois é próxima, fazendo com que haja sobreposição efetiva dos dois orbitais atômicos, formando HOMO de menor energia e LUMO de maior energia que os atômicos. Em uma ligação puramente iônica há uma grande diferença de energia potencial entre os dois átomos envolvidos, de forma que o HOMO formado será virtualmente de mesma energia que o orbital atômico do elemento mais eletronegativo e o LUMO será virtualmente de mesma energia que o menos eletronegativo.



**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

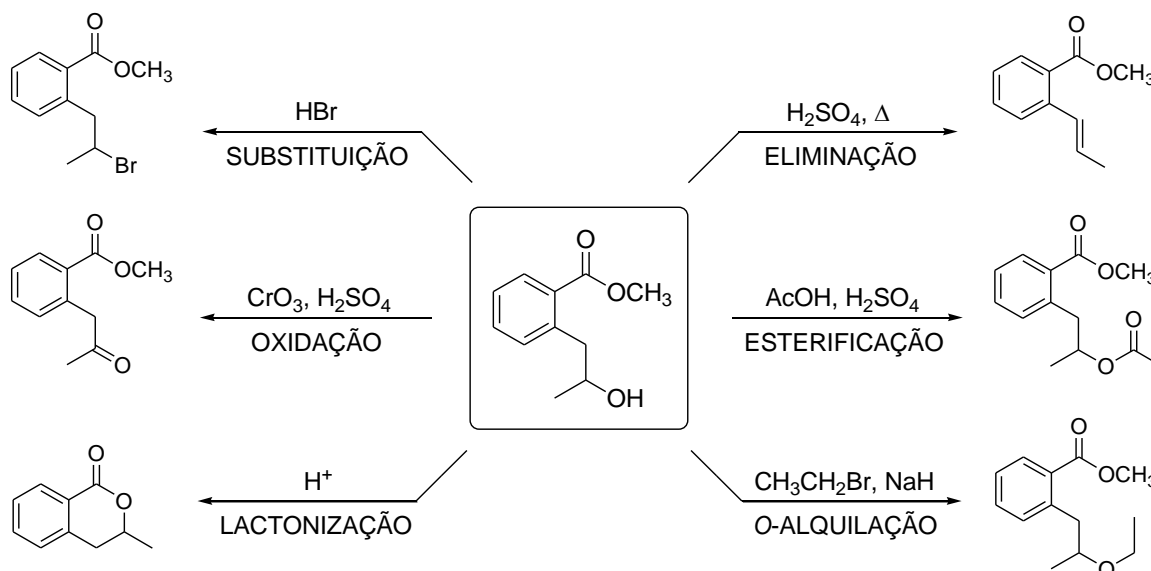
EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO

GABARITO - Provas de Questões Discursivas

Prova de Química Orgânica (Questão 10)

(a) Álcoois são um dos grupos funcionais mais versáteis e importantes em síntese orgânica, podendo ser transformados para praticamente quaisquer outras classes de compostos orgânicos. O álcool abaixo pode sofrer uma série de modificações químicas. Forneça o principal produto esperado para cada uma das seis reações apresentadas abaixo:

→



(b) Explique qual a função do ácido sulfúrico na reação de esterificação:

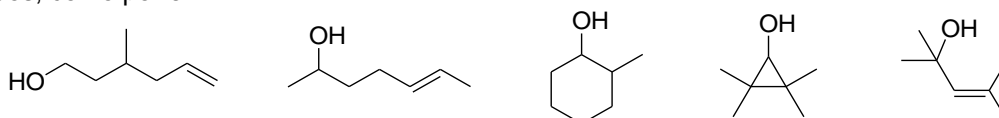
→ A função do H_2SO_4 é de atuar como catalisador da reação, ou seja, acelerar a conversão do ácido carboxílico ao éster a partir da protonação do grupo carboxílico, deixando este mais eletrofílico e suscetível ao ataque nucleofílico pelo solvente (no caso de um álcool, uma alcoólise).

(c) Explique qual a função da base (NaH) na reação de O-alkilação:

→ NaH é uma base forte (pKa de H_2 , seu ácido conjugado, é > 30), sua função é desprotonar a hidroxila do álcool (pKa 15-17) formando o íon alcóxido ($R-O^-$) correspondente, um intermediário mais reativo para o ataque nucleofílico sobre o brometo de etila (agente alquilante) via mecanismo do tipo S_N2 .

(d) Apresente as estruturas, com as respectivas nomenclaturas IUPAC, de dois álcoois isoméricos de fórmula molecular $C_7H_{14}O$:

→ Álcoois isoméricos de fórmula molecular $C_7H_{14}O$ devem conter uma insaturação, ou seja, ser cíclicos ou possuir uma ligação dupla; diversos exemplos de álcoois primários, secundários e terciários podem ser representados, como por ex.:





**Processo de Seleção e Admissão aos Cursos de Mestrado e de
Doutorado para o Semestre 2015-1
Edital n° 002/PPGQMC/2014**

EXAME DE SELEÇÃO PARA O DOUTORADO

GABARITO

Prova de Química Geral

Questão 1	Questão 2	Questão 3	Questão 4	Questão 5
01 + 04 = 05	08 + 16 = 24	04 + 16 = 20	01 + 02 = 03	04

Questão 6	Questão 7	Questão 8	Questão 9	Questão 10
02 + 08 = 10	01 + 16 = 17	02 + 04 = 06	04 + 08 = 12	01 + 02 + 08 + 32 = 43

Questão 11	Questão 12	Questão 13	Questão 14	Questão 15
01 + 16 + 32 = 49	02 + 08 = 10	01 + 08 = 09	02 + 04 + 08 = 14	01 + 16 = 17

Questão 16	Questão 17	Questão 18	Questão 19	Questão 20
02 + 16 + 32 = 50	04 + 08 + 16 = 28	04 + 16 = 20	02 + 16 + 32 = 50	01 + 08 + 32 = 41