



**Processo de Seleção e Admissão aos
Cursos de Mestrado e de Doutorado para o Semestre 2019/1
Edital n° 004/PPGQ/2018**

EXAME DE SELEÇÃO

CADERNO DE QUESTÕES

Instruções:

1. **Não escreva seu nome em nenhuma folha do caderno de questões.** Insira somente o **número de inscrição** no quadro localizado no canto superior direito nas folhas do caderno de questões. Não poderá haver qualquer outra identificação, sob pena de sua desclassificação.
2. O caderno de questões deverá ser devolvido ao término da prova.
3. A resposta a cada questão deverá ser inserida no espaço especificado no caderno de respostas. Não serão corrigidas as questões respondidas no caderno de perguntas.
4. Utilize **somente** caneta esferográfica de tinta azul ou preta para responder as questões.
5. Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões.
6. Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.
7. Em todas as questões nas quais é exigido desenvolvimento matemático, **as etapas de cálculo deverão ser explicitadas na resposta.**

Nível pretendido para ingresso:

() MESTRADO

() DOUTORADO



Questão 1.

A tabela abaixo fornece valores de pK_a para três ácidos carboxílicos:

Substância	pK_a
HCOOH	3,74
CH ₃ COOH	4,75
FCH ₂ COOH	2,59

- Considerando os três ácidos citados no enunciado, cite o ácido com maior força relativa.
- Equacione a reação de dissociação do ácido fluoracético em água, identificando os pares ácido/base conjugados.
- Calcule o pH de uma solução formada pela dissolução de 10,0 g de ácido fórmico para preparo de 400 mL de solução em água.
- Justifique a diferença observada na força ácida relativa entre o ácido acético e o ácido fluoracético.

RASCUNHO



Questão 2.

Considere um recipiente indeformável com volume interno de 1,00 L preenchido com uma quantidade inicial de 1,00 mol de PCl_5 e mantido a 500 K. A constante de equilíbrio (K_p) para a reação $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$, nestas condições, equivale a 0,497. Considere comportamento ideal dos gases.

- Calcule a pressão parcial de Cl_2 formado após o sistema atingir o equilíbrio.
- Represente a estrutura de Lewis do pentacloreto de fósforo e cite sua geometria espacial.
- Descreva o sentido do deslocamento que seria observado para a reação se a pressão no sistema fosse aumentada. Justifique sua resposta.
- Calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(g)}$, a 500 K.

RASCUNHO



Questão 3.

Gasolina e etanol são dois combustíveis largamente utilizados em automóveis no Brasil. A gasolina é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos, sendo um de seus principais constituintes o 2,2,4-trimetilpentano, conhecido como “isooctano”, cuja quantidade na gasolina define o seu “grau de octanagem”. Com relação a esses combustíveis e com base nas informações dadas na tabela a seguir, forneça respostas aos itens abaixo.

Substância	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	Densidade (g cm ⁻³)
Etanol	-277,69	0,789
Isooctano	-255,10	0,690
CO _{2(g)}	-393,51	-
H ₂ O _(l)	-285,83	-
O _{2(g)}	0	-

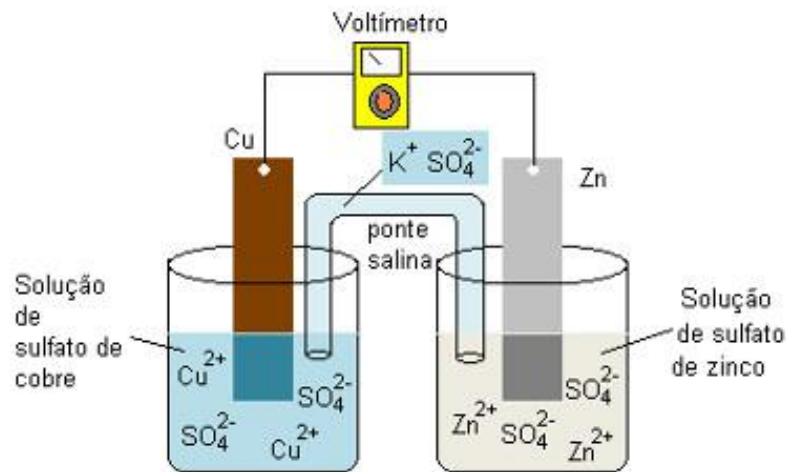
- Escreva a equação balanceada que representa a combustão completa do isooctano
- Calcule o calor de combustão para o etanol.
- Determine, considerando a combustão completa de etanol e isooctano, aquele que produz maior quantidade de CO₂ por litro de combustível queimado.

RASCUNHO



Questão 4.

Considere a pilha de Daniell, representada esquematicamente na figura abaixo, e forneça resposta aos itens subsequentes.



Semi-reação de redução	E° (V)
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76

- Identifique em qual eletrodo (Cu ou Zn) ocorrerá oxidação. Justifique.
- Escreva a equação global da pilha de Daniell e calcule o seu potencial elétrico padrão.
- Calcule o valor da constante de equilíbrio da reação descrita no item (b) a partir da Equação de Nernst.
- Explique a importância da ponte salina para o funcionamento da pilha.

RASCUNHO



Questão 5.

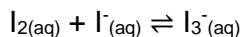
Silício e hidrogênio formam uma série de compostos de fórmula geral Si_xH_y . Para determinar a fórmula de um destes compostos, 6,22 g de uma amostra foram calcinados em presença de oxigênio. Todo o silício converteu-se em 11,64 g de SiO_2 e todo o hidrogênio foi convertido em 6,980 g de H_2O . Determine a fórmula empírica do composto de silício, explicitando as etapas de desenvolvimento da resposta.

RASCUNHO



Questão 6.

O ânion triiodeto, I_3^- , é comumente utilizado em experimentos de Química, apresentando cor azul na presença de amido. Este íon é também comumente empregado como contra-íon. O íon triiodeto pode ser formado em água a partir da reação entre iodo molecular e o íon iodeto, conforme a reação:



Responda as questões abaixo a respeito do íon triiodeto.

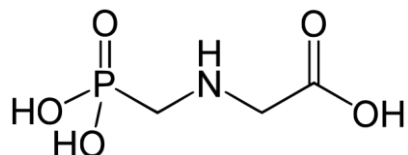
- Represente sua estrutura de Lewis (com todos os pares de elétrons).
- Estabeleça a geometria do íon, justificando sua resposta.
- Compare a força relativa da ligação química formada entre íons triiodeto e íons H^+ à força da ligação entre íons OH^- e íons H^+ , usando a teoria apropriada.
- Num experimento, preparou-se uma solução de iodo e íons iodeto, com concentrações individuais de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Suponha que a absorvância inicial em 420 nm tenha sido $1,0$ devido ao iodo, e que os íons iodeto não absorvam radiação neste comprimento de onda. Se, após o equilíbrio, a absorvância final for de $0,3$, calcule a constante de equilíbrio para a reação entre iodo e íons iodeto nessa temperatura.

RASCUNHO



Questão 7.

O glifosato é um dos pesticidas mais utilizados atualmente. Sua vasta aplicação é oriunda de sua capacidade de exterminar ervas daninhas sem prejudicar as lavouras. Porém, suspeita-se que o glifosato seja tóxico para seres como abelhas e seu uso tem sido discutido em diversos países e banido em alguns. A estrutura química do glifosato é mostrada abaixo.



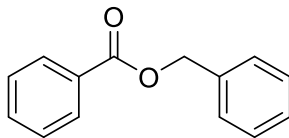
- Represente a forma zwitteriônica mais estável para o glifosato.
- Se em um solo houver íons Al^{3+} e K^+ em concentrações iguais, estipule com qual destes íons o glifosato irá formar o complexo mais estável. Explique.
- Explique a capacidade do fósforo de estabelecer cinco ligações com átomos vizinhos e, portanto, compartilhar 10 elétrons, ao passo que o nitrogênio estabelece três ligações.

RASCUNHO



Questão 8.

O benzoato de benzila, cuja estrutura é mostrada abaixo, é o princípio ativo de medicamentos para o tratamento de piolhos e pulgas, também sendo utilizado como repelente de insetos. Uma das maneiras de sintetizá-lo consiste na esterificação de Fischer utilizando ácido benzóico e álcool benzílico (fenilmetanol) como materiais de partida, além de ácido sulfúrico como catalisador. Em relação à preparação dessa substância através da esterificação de Fischer, responda o que se pede abaixo.



Benzoato de benzila

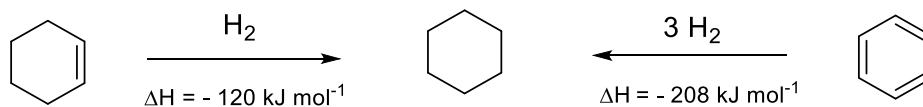
- Represente a estrutura química dos materiais de partida orgânicos necessários para a preparação do benzoato de benzila, de acordo com o enunciado.
- Classifique a molécula de benzoato de benzila como quiral ou aquiral. Justifique.
- Geralmente a esterificação de Fischer é realizada empregando-se excesso de um dos reagentes. Justifique.
- Suponha que você preparou o benzoato de benzila utilizando excesso de ácido benzóico. Sugira um procedimento para remover o excesso de ácido benzóico misturado ao benzoato de benzila. Justifique.

RASCUNHO



Questão 9.

O esquema abaixo mostra as reações de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno para a formação do cicloexano, juntamente com as respectivas entalpias de reação obtidas experimentalmente. Essas energias foram utilizadas por Pauling e Kistiakowsky na década de 1940 para estimar a energia de ressonância do benzeno. Em relação a essas reações e respectivas energias, ao tópico “aromaticidade” e reações de derivados do benzeno, responda o que se pede abaixo.



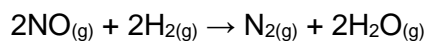
- Baseando-se na entalpia de hidrogenação do cicloexeno, determine o valor que seria esperado para a entalpia de hidrogenação do benzeno, em kJ mol^{-1} .
- Explique por que a entalpia de hidrogenação do benzeno determinada experimentalmente difere daquela calculada no item (a), acima.
- Com base nos dados experimentais fornecidos e nas suas respostas anteriores, estime a energia de estabilização associada à ressonância para o benzeno, em kJ mol^{-1} .
- Hückel foi um dos pioneiros no esclarecimento da estrutura eletrônica dos compostos orgânicos e de aspectos como a aromaticidade. Segundo a teoria desenvolvida por ele, um dos critérios necessários para a ocorrência de aromaticidade em hidrocarbonetos cíclicos é que o número de elétrons que ocupam orbitais de simetria pi seja dado pela regra $(4n+2)$, na qual n é um número inteiro. Represente a estrutura química de um hidrocarboneto (que não seja o benzeno) com no máximo 6 átomos de carbono que possa ser aromático de acordo com esse critério.





Questão 10.

Os dados mostrados na tabela abaixo foram obtidos a partir da reação de redução do óxido nítrico (NO), na presença de hidrogênio (H₂):



Concentração inicial (mol L ⁻¹)		Velocidade inicial de formação de H ₂ O (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
[NO]	[H ₂]	
0,012	0,012	1,23 x 10 ⁻³
0,012	0,024	2,46 x 10 ⁻³
0,024	0,012	4,92 x 10 ⁻³

- (a) Escreva a lei de velocidade de consumo de NO para a reação e explique como foi estimada.
- (b) Determine a constante de velocidade para a reação.
- (c) Calcule a massa de N₂ que será formada se em um recipiente forem inseridos 60,0 g de NO e 10,0 g de H₂.

RASCUNHO



RASCUNHO