

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química
Coordenação de Pós-graduação

EXAME DE SELEÇÃO DO MESTRADO EM QUÍMICA
– 2013/1 –

IDENTIFICAÇÃO DO CANDIDATO

Número de Inscrição: _____

INSTRUÇÕES IMPROTANTES:

- identifique **TODAS** as folhas com seu número de inscrição;
- a prova terá duração de **4 horas**;
- responda **oito (08)** questões escolhendo **APENAS duas (02)** de cada conjunto designado pelas letras **A, B, C e D**.
- indiquem, no cabeçalho, as questões a serem corrigidas.
- no caso de responderem **03 (três)** em cada conjunto (sem indicação) serão corrigidas apenas duas em ordem numérica.
- a prova deve ser realizada sem consulta;
- responda às questões nas páginas em que elas estão impressas (o uso do verso da página é permitido);
- respostas a lápis do tipo B serão consideradas;
- o uso de celular ou outro equipamento de comunicação não é permitido;
- é permitido o uso de calculadora. Não é permitido o empréstimo de materiais;
- constam neste caderno de provas uma folha de informações e uma Tabela Periódica.

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

A1. Usando os valores de pKa dos ácidos, coloque as seguintes espécies em ordem decrescente de basicidade:



ACIDOS	pKa
HI	-10
CH ₄	50
CH ₃ NH ₂	36
H ₂ O	16

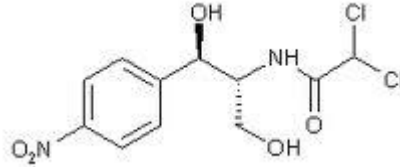
Explique as diferenças de basicidade com base na estrutura de cada espécie

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

A2. A molécula abaixo é estruturalmente semelhante ao Cloranfenicol, um potente antibiótico que é usado principalmente para febre tifóide. Com base na estrutura do mesmo, responda:

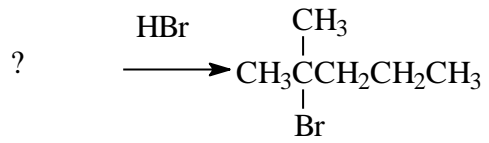
- Qual a configuração de cada estereocentro;
- Desenhe um estereoisômero para o composto abaixo;
- Coloque a estrutura abaixo na projeção de Fischer.



- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

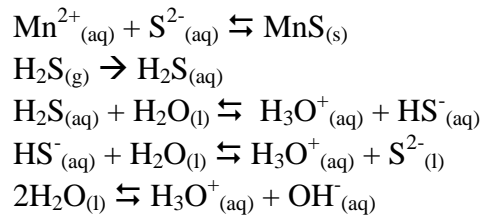
A3. Qual alceno você escolheria para sintetizar o 2-bromo- 2- metilhexano? Mostre o mecanismo da reação envolvida na síntese.



- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

B1. O Processo de precipitação de Manganês consiste em saturar com o gás sulfídrico (H_2S) uma solução, e a reação gera a formação de $\text{MnS}_{(s)}$ como indicado nas reações abaixo.



O que acontece com o MnS quando:

- O sistema é aquecido? Justifique sua resposta.
- O pH é aumentado para $\text{pH}=14$? Justifique a sua resposta
- Após o Aumento do item b, o pH é diminuído para zero.
- O sistema não atinja a condição de saturação de H_2S ?

- Corrigir
- Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

B2. O SO_3 gasoso é produzido pela combustão de combustíveis contendo enxofre. O Contato dessa substância com a água na atmosfera gera chuva ácida. Sabendo disso responda: Qual a reação que representa a formação da chuva ácida? Qual o pH de uma gota de água que adsorveu 0,00118 mL de SO_3 na CNTP? Considere $K_{\text{HSO}_4} = 1,71 \times 10^{-3}$ e o volume de uma gota de água como 0,05 mL.

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

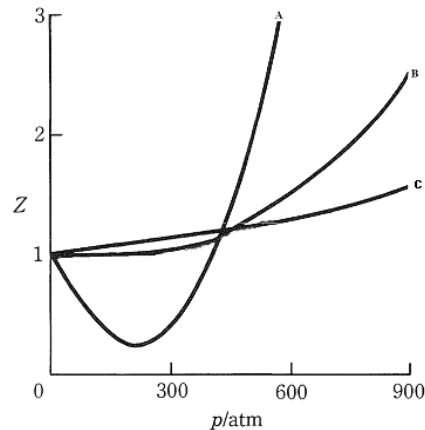
B3. Uma análise Volumétrica, é uma técnica da química analítica quantitativa, que determina a quantidade de matéria de uma determinada amostra, através da capacidade de reação entre 2 reagentes. O Perfil de uma análise volumétrica pode ser traçado na forma de um gráfico de pH x Volume de solução adicionado. Através deste perfil é possível determinar o ponto de equivalência de uma dada reação química, e os indicadores mais adequados para tal determinação. Suponha uma volumetria entre 100,00 mL de uma solução de Ácido Acético (CH_3COOH) de concentração $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH da solução quando é adicionado: (considere $K_{a_{\text{ac. acetico}}} = 1,8 \times 10^{-5}$)

- Qual o pH da solução quando se adiciona 10 mL de NaOH?
- Qual o pH no ponto de equivalência?
- Qual o volume de NaOH que é adicionado para se obter a capacidade tamponante máxima?

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

C1. O fator de compressibilidade, Z , de um gás é a razão entre o volume molar do gás real, V_m , e o volume molar de um gás perfeito, V_m^0 , nas mesmas pressão e temperatura. A dependência das interações intermoleculares com a distância entre as moléculas (ou entre átomos, no caso de gases monoatômicos) pode ser investigada através de um gráfico de Z em função da pressão, p . Abaixo, a variação do fator de compressibilidade em função da pressão é mostrada para três gases reais, a uma temperatura de 0°C .



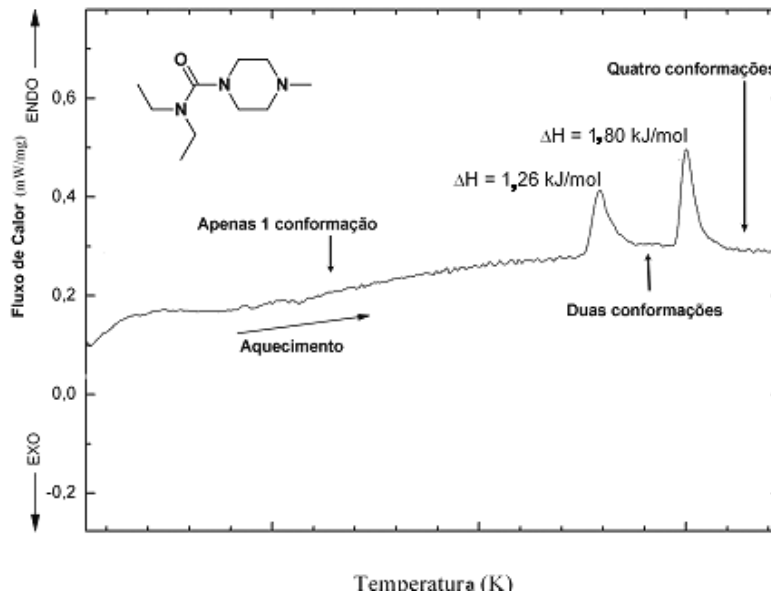
Com base nas informações e no gráfico acima, responda:

- Em qual das isotermas ilustradas no gráfico o volume molar do gás real coincide menos com o volume molar de um gás perfeito? Justifique, determinando o valor de $(\partial Z/\partial p)_T$ para um gás perfeito.
- Descreva matematicamente e interprete a dependência da energia interna com a distância entre as moléculas (ou entre átomos, no caso de gases monoatômicos) de um gás perfeito, relacionando-a com o valor de $(\partial Z/\partial p)_T$ encontrado no item anterior.
- Duas das três isotermas correspondem aos gases He e C_2H_6 . Atribua estas isotermas aos gases correspondentes justificando sua atribuição com base na predominância de forças atrativas ou repulsivas.

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

C2. A figura abaixo é um termograma de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) de uma amostra sólida de uma molécula conhecida como DEC, onde, com aquecimento, duas transições de fases reversíveis são observadas antes da fusão (denunciadas pelos picos). Esta técnica permite determinar a quantidade de calor, correspondente à área integrada dos picos, envolvida em transições de fase à pressão constante, e, neste caso, estes valores encontram-se acima dos picos. Conhecendo o número de conformações acessíveis a cada molécula de DEC, antes e após cada transição, conforme mostrado na figura, e recorrendo à equação de Boltzmann para entropia, calcule:



- A variação de entropia molar para a transição de fase correspondendo a passagem de duas para quatro conformações.
- A temperatura em que ocorre esta transição.
- A variação de energia livre de Gibbs desta transição de fase a uma temperatura de 300 K. Determine também se esta transição é espontânea ou não nesta temperatura. ($R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $k = R / N_A$, onde k e N_A são as constantes de Boltzmann e de Avogadro, respectivamente)

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

C3. A variação de energia livre de Gibbs padrão da reação $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$ é - 141,74 kJ em 25,00 °C. Calcular:

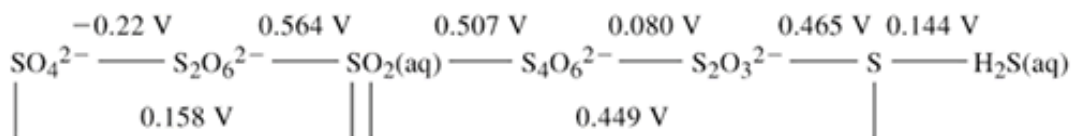
- A constante de equilíbrio em termos de pressões parciais para a reação na temperatura dada.
- A variação de energia livre de Gibbs da reação e a direção espontânea da reação quando as pressões parciais dos componentes forem $P_{\text{SO}_{2(g)}} = P_{\text{O}_{2(g)}} = 200$ bar; $P_{\text{SO}_{3(g)}} = 0$ bar.
- A variação de energia livre de Gibbs da reação e a direção espontânea da reação quando as pressões parciais dos componentes forem $P_{\text{SO}_{2(g)}} = 0$ bar; $P_{\text{O}_{2(g)}} = P_{\text{SO}_{3(g)}} = 200$ bar.
- A variação de energia livre de Gibbs da reação e a direção espontânea da reação quando as pressões parciais dos componentes forem $P_{\text{SO}_{2(g)}} = P_{\text{O}_{2(g)}} = P_{\text{SO}_{3(g)}} = 200$ bar.
($R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

D1. Nas refinarias de petróleo, o processo Claus é utilizado para recuperação de enxofre do sulfeto de hidrogênio encontrado no gás natural e nos subprodutos derivados do óleo cru refinado. As etapas do processo são:

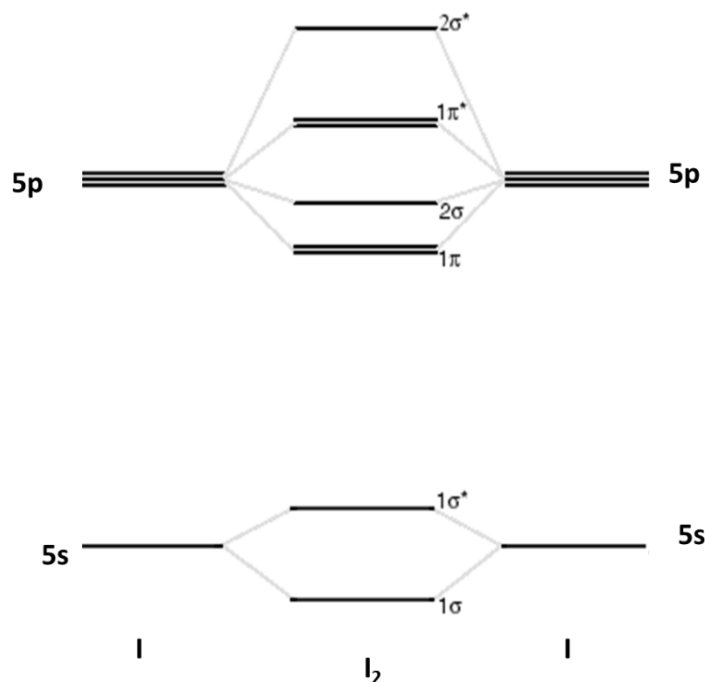
- 1ª. Etapa- oxidação do sulfeto de hidrogênio para produzir dióxido de enxofre
 - 2ª. Etapa-reação de comproporcionamento entre dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio.
- a) Escreva as equações químicas balanceadas das reações que ocorrem em cada uma das etapas do processo Claus.
 - b) Considerando o diagrama de Latimer para espécies de enxofre em meio ácido padrão, demonstre que a reação de comproporcionamento citada é espontânea.



- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

D2. Um esquema qualitativo do diagrama de energia dos orbitais moleculares de valência para molécula de Iodo (I_2) é apresentado, a seguir.



- a) Preencha adequadamente os orbitais moleculares de valência para a molécula de I_2 e identifique os orbitais de fronteira HOMO e LUMO.
- b) Em meio aquoso, o iodo (I_2) reage com iodeto (I^-) para formar a espécie I_3^- . Descreva a formação da espécie I_3^- em termos da teoria de orbitais moleculares.

- Corrigir
 Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

D3. Embora os elementos boro e alumínio sejam ambos do grupo 13 da tabela periódica, as características estruturais e os comportamentos químicos são distintos.

- a) Escreva as estruturas de Lewis do cloreto de boro (BCl_3) e do cloreto de alumínio (Al_2Cl_6) anidros e explique porque o primeiro é monomérico e o segundo dimérico.
- b) O $\text{Al}(\text{OH})_3$ é um hidróxido anfótero e se dissolve em meio aquoso muito ácido ou muito básico. Faça uma representação tridimensional das espécies complexas solúveis presentes nos meios ácido e básico. .

- Corrigir
- Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

- Corrigir
- Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

- Corrigir
- Não Corrigir

Nº. de Inscrição _____

TABELA PERIÓDICA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1																	2 He
3 Li 7	4 Be 9											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20
11 Na 23	12 Mg 24											13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35,5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 45	22 Ti 48	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 59	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65	31 Ga 70	32 Ge 72,6	33 As 75	34 Se 79	35 Br 80	36 Kr 84
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 89	40 Zr 91	41 Nb 93	42 Mo 96	43 Tc (99)	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106,4	47 Ag 108	48 Cd 112	49 In 115	50 Sn 119	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131
55 Cs 133	56 Ba 137	57-71 La-Lu	72 Hf 178,5	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204	82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Ac-Lr	104 Rf (260)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)									

Série dos lantanídeos

57 La 139	58 Ce 140	59 Pr 141	60 Nd 144	61 Pm (147)	62 Sm 150	63 Eu 152	64 Gd 157	65 Tb 159	66 Dy 162,5	67 Ho 165	68 Er 167	69 Tm 169	70 Yb 173	71 Lu 175
------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Série dos actinídeos

89 Ac (227)	90 Th 232	91 Pa (231)	92 U 238	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)
--------------------------	------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Número Atômico

Símbolo

Massa Atômica