



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



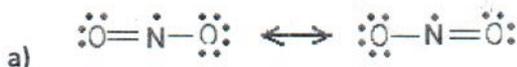
1ª Questão (6,0 pontos)

1a Questão (6,0 pontos)

O gás dióxido de nitrogênio é um importante poluente atmosférico sendo um dos gases responsáveis pela chuva ácida. Pede-se:

- a) Escreva a estrutura de Lewis do gás e informe a geometria molecular do mesmo. (3,0 pontos)
- b) O dióxido de nitrogênio, apesar de estável, apresenta grande tendência em dimerizar formando o tetróxido de dinitrogênio. Explique este comportamento. (3,0 pontos)

RESPOSTA:



Geometria molecular: angular

- b) O NO_2 apresenta um elétron desemparelhado e, portanto, é um radical. Espécies radicalares são geralmente muito reativas e deste modo o NO_2 dimeriza-se levando ao emparelhamento de todos os elétrons na molécula de N_2O_4 .



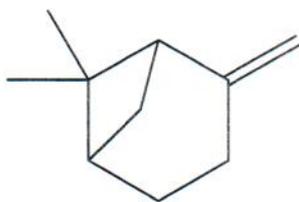
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



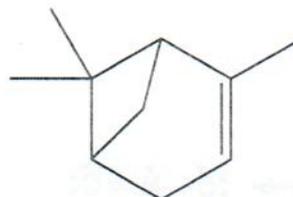
2ª Questão (6,0 pontos)

Terebintina ou terebentina é um líquido que pode ser obtido por destilação de resina de pinheiros, é composto principalmente de α -pineno e β -pineno. Pede-se:

- a) A terebintina é solúvel ou insolúvel em água? Explique. (3,0 pontos)
- b) Sabendo-se que a terebentina é um diluente ideal para tintas destinadas à pintura de óleo sobre tela, o que isso sugere sobre a estrutura da tinta usada nas pinturas? (3,0 pontos)



β -pineno



α -pineno

Resposta:

a) Terebintina não se mistura com a água porque é um composto apolar (hidrocarboneto) e, portanto, não é capaz de fazer ligações de hidrogênio com água que é polar.

b) A tinta se dissolve na terebintina porque ela é de natureza apolar e, portanto, também não faz ligações de hidrogênio (não interagem) com as moléculas de água.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



3ª Questão (6,0 pontos)

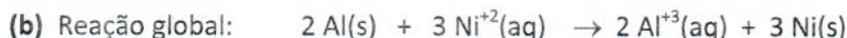
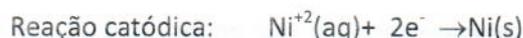
Considere a célula galvânica $\text{Al(s)} | \text{Al}^{3+}(\text{aq}, 0,010 \text{ mol L}^{-1}) || \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 0,20 \text{ mol L}^{-1}) | \text{Ni(s)}$ operando a 25°C . Pede-se:

- Escreva as semi-reações anódica e catódica, identificando-as. (1,0 ponto)
- Escreva a reação global e calcule o potencial padrão da célula. (2,0 pontos)
- Qual é a polaridade (sinal) de cada eletrodo? (1,0 ponto)
- Calcule o potencial de célula. (2,0 pontos)

DADOS: $E^0(\text{Al}^{3+}|\text{Al}) = -1,66\text{V}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}) = -0,25\text{V}$; $\ln 0,0125 = -4,38$

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

Resposta:



$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = (-0,25) - (-1,66) = 1,41 \text{ V}$$

ou

$$E^0_{\text{célula}} = 1,66 - 0,25 = 1,41 \text{ V}$$

(c) Eletrodo de alumínio: Negativo

Eletrodo de níquel: Positivo

(d) $E = 1,41 - \frac{0,0257}{6} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}]^3} = 1,41 - 0,00428 \ln 0,0125 = 1,41 + 0,0187 = 1,43\text{V}$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



4ª Questão (6,0 pontos)

- a) Dada a configuração eletrônica do cobre $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, explique porque complexos de cobre(II) são usualmente coloridos enquanto os de cobre(I) são incolores. **(3,0 pontos)**.
- b) Qual dos estados de oxidação do cobre levaria a compostos paramagnéticos? Explique. **(3,0 pontos)**

Resposta:

a) A partir da configuração eletrônica do cobre, pode-se concluir que o cobre(II) forma complexos com a configuração d^9 e o cobre(I) tem a configuração d^{10} . Um dos mais importantes requisitos para complexos metálicos serem coloridos é a existência de uma camada d parcialmente preenchida, como é o caso do cobre(II). Transições eletrônicas entre os orbitais d , em grande parte dos casos, são responsáveis pelas cores dos mesmos, o que não é possível se os orbitais d estão totalmente preenchidos, como é o caso do cobre(I).

b) O paramagnetismo depende da presença de elétrons desemparelhados, o que ocorre para os complexos de cobre(II).



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



5ª Questão (6,0 pontos)

A determinação do pH é uma das técnicas analíticas mais realizadas em laboratório tanto de ensino e pesquisa como em laboratório de controle de qualidade de indústrias químicas nas mais variadas atividades. Sabe-se também que as leis de proteção ambiental de certas cidades não permitem o lançamento em rios, entre outros, de efluentes com pH inferior a 5,0 ou superior a 9,0. Pede-se:

a) Duas indústrias denominadas **A** e **B**, no que se refere à acidez de seus efluentes aquosos, relataram que na indústria **A** a concentração de íons H^+ é igual a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e que na indústria **B** a concentração de íons OH^- é igual a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Então, as indústrias **A** e **B** apresentam efluentes que satisfazem as leis ambientais citadas anteriormente? Justifique sua resposta. (3,0 pontos).

b) Considere os ácidos acético e clorídrico e suponha duas soluções aquosas desses ácidos com o mesmo valor de pH. Uma delas é capaz de neutralizar uma maior quantidade de solução aquosa de hidróxido de sódio ou ambas neutralizarão iguais quantidades? Explique sua resposta. (3,0 pontos).

Resposta:

a) Para cálculo do valor de pH de soluções: $pH = -\log [H^+]$, $pOH = -\log [OH^-]$ e $pH + pOH = 14$. Então:

Indústria A

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-4}$$

$$pH = 4$$

Conclui-se então que apenas a **Indústria B** satisfaz as leis de proteção ambiental.

Indústria B

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 10^{-6}$$

$$pOH = 6$$

Como

$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 6 = 14$$

$$pH = 8$$

b) A solução de ácido acético neutralizará maior quantidade da solução de hidróxido de sódio. Isto se dá porque as duas soluções com o mesmo valor de pH terão a mesma quantidade de $H^+(aq)$ dissociado, ou seja, o pH da solução refere-se à $H^+(aq)$ livre em solução. Contudo, sendo a solução de ácido acético uma solução de ácido fraco ($K_a < 1$), nela terá, além dos $H^+(aq)$ livres, uma quantidade significativa de moléculas do ácido acético não ionizada, denominada acidez potencial, que neutralizará uma quantidade de solução de hidróxido de sódio a mais do que a solução de ácido clorídrico.



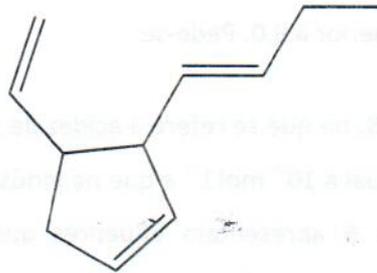
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



2ª Questão (6,0 pontos)

6ª Questão (6,0 pontos)

O multifideno é um feromônio liberado pela fêmea de uma espécie de alga marrom (*Cutleriamultifada*).



multifideno

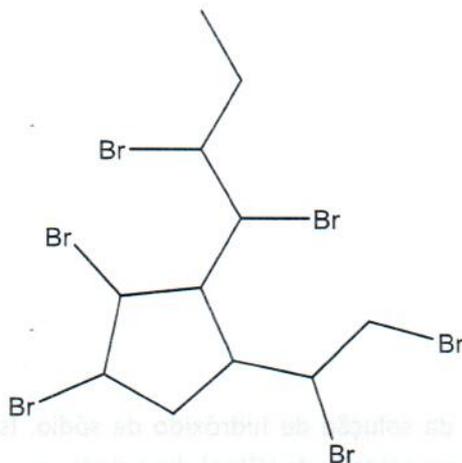
a) Quando tratado com $3\text{H}_2/\text{Pd}$, produz um alcano. Qual o nome (nomenclatura IUPAC) do alceno formado? (3,0 pontos).

b) Indique a estrutura do produto formado da reação do multifideno com 3 mols de Br_2 na ausência de catalisador. (3,0 pontos).

Resposta:

a) 1-butil-2-etilciclopentano.

b)



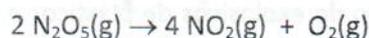


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



7ª Questão (6,0 pontos)

A reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio é de primeira ordem com constante de velocidade igual a $5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, em 338 K.



a) Calcule a velocidade inicial da reação quando 250 cm^3 de uma solução contendo 500 mmol de N_2O_5 são colocados em um balão aquecido em 338 K. **(2,0 pontos)**

b) O que é tempo de meia-vida? **(2,0 pontos)**

c) Qual é o tempo de meia-vida da decomposição de N_2O_5 , nessa temperatura? **(2,0 pontos)**

DADO: $\ln 2 = 0,693$

Resposta:

a) $v_i = k [\text{N}_2\text{O}_5]_i$ sendo $[\text{N}_2\text{O}_5]_i = \frac{500 \times 10^{-3} \text{ mol}}{250 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$

$$v_i = 5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 2,00 \text{ mol L}^{-1} = 10,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Tempo de meia-vida é o tempo necessário para que a concentração de um dos reagentes caia à metade de seu valor inicial.

c) $[A] = [A]_0 \exp -kt$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \Rightarrow \quad \ln(1/2) = -k t_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{5,2 \times 10^{-3}} = 133 \text{ s}$$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2



8ª Questão (6,0 pontos)

A amônia é um dos produtos químicos mais importantes para o ser humano, sendo uma das cinco substâncias produzidas em maior quantidade no mundo. Sua importância e de seus derivados está relacionada ao seu uso direto como fertilizante e por se constituir matéria-prima para a fabricação de outros fertilizantes nitrogenados. A amônia também é utilizada na produção de explosivos de plásticos e, além disso, é muito útil em laboratório de análise. Pede-se:

a) Uma solução aquosa de cloreto de amônio P. A. é ácida, básica ou neutra? Justifique sua resposta. **(3,0 pontos)**

b) Uma solução aquosa de amônia pode dissolver um precipitado de cloreto de prata, cujo $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$. Então, escreva a equação da reação que representa essa dissolução e dê o nome do produto obtido. **(3,0 pontos)**

Resposta:

a) Trata-se de uma solução de um sal, portanto ele estará ionizado em cátions e ânions. Esses íons podem interagir com a água no processo denominado de hidrólise. Assim:



O íon $\text{Cl}^-(\text{aq})$ não sofre hidrólise, contudo o íon $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ sofre.

Então:



Portanto, a presença de íons $\text{H}^+(\text{aq})$ na solução justifica a sua acidez e o valor de seu pH será menor que 7.

b) $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$

Equação de reação da dissolução $\Rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Nome do Produto $\Rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$: diamim prata.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2

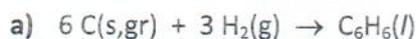


9ª Questão (6,0 pontos)

A reação de formação do benzeno, em 25°C, em condições padrão, ocorre com $\Delta H^0 = +49,0 \text{ kJ}$ e $\Delta S^0 = -253,2 \text{ JK}^{-1}$.
Pede-se:

- Escreva a reação de formação do benzeno. (1,0 ponto)
- Calcule a variação de entropia da vizinhança como consequência da reação. (2,0 pontos)
- Calcule a variação de entropia total. (2,0 pontos)
- A reação é espontânea? Justifique. (1,0 ponto)

Resposta:



b) $\Delta S_{\text{viz}} = \frac{q_{\text{viz}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sist}}^0}{T} = -\frac{49.000}{298} = -164,4 \text{ JK}^{-1}$

c) $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{viz}} = -253,2 - 164,4 = -417,6 \text{ J K}^{-1}$

d) Como $\Delta S_{\text{total}} < 0$, a reação não é espontânea.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 49.000 \text{ J} - (298\text{K} - 253,2 \text{ JK}^{-1})$$

$$\Delta G = 49.000 \text{ J} + 75.453,6$$

$$\Delta G = 124.453,6 \text{ J}$$

$$\Delta G = 124,45 \text{ KJ}$$

$\Delta G > 0$ não é espontânea.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Avaliação Processo Seletivo 2014/2

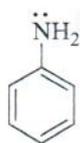


10ª Questão (6,0 pontos)

Sabe-se que o grupo amina $-NH_2$ é um ativante poderoso do anel aromático e orientador *orto* e *para*.

a) Por que então, a nitração da anilina é um processo que requer condições rigorosas e obtêm-se preferencialmente o produto *m*-substituído? (3,0 pontos)

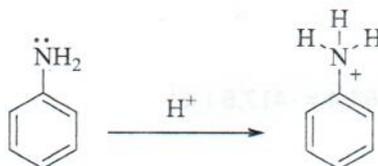
b) Sugira um método para obtenção *p*-nitroanilina (produto nitrado na posição *para* do anel). Sempre que possível utilize equações representativas de reações nas justificativas. Não é necessário mostrar os mecanismos das reações. (3,0 pontos).



anilina

Resposta:

a) A nitração da anilina é normalmente realizada em meio ácido concentrado (H_2SO_4/HNO_3), condições em que a anilina é protonada ($C_6H_5NH_3^+$).



Como o grupo amina protonado é um desativador forte orienta a reação para a posição *meta*.

b) Para sintetizar o derivado *p*-substituído, a anilina é transformada na acetamida correspondente (acetanilida - $C_6H_5NHCOCH_3$) pela reação com anidrido acético ($CH_3COOOCCH_3$) catalisado por ácido ou pela reação com um haleto de acila ($RCOX$). A acetanilida não é protonada facilmente e a nitração ocorre preferencialmente na posição *para* do anel, pois a posição *orto* é dificultada pelo efeito estérico. Por último, a amida da *p*-nitroacetanilida é hidrolisada resultando na *p*-nitroanilina.

