

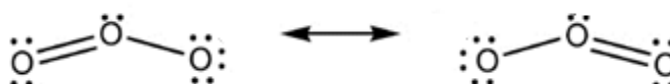


## QUESTÕES 1 a 4 - OBRIGATÓRIAS

**1ª Questão (7,5 pontos)**

**obrigatória**

a)



(2,5 pontos)

b) Geometria molecular angular. (2,5 pontos)

c) Na molécula de oxigênio ( $O_2$ ) a ligação entre os oxigênios é dupla (ordem 2) enquanto no ozônio a ligação tem ordem 1,5. A menor ordem de ligação do ozônio indica ligações mais fracas (mais longas) do que no oxigênio, ou seja, os elétrons estão mais disponíveis para reagir com outras moléculas. Assim o ozônio é um oxidante mais forte que o oxigênio. (2,5 pontos)

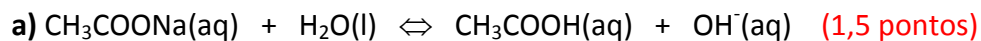


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ\_\_\_\_\_

**2ª Questão (7,5 pontos)**

**obrigatória**



$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}$  (1,0 ponto)

b)  $C_1V_1 = C_2V_2$ , como  $V_2 = 2V_1$  temos:  $C_2 = C_1 V_1 / 2 V_1 = 0,125 / 2 = 0,0625 \text{ mol L}^{-1}$  (2,5 pontos)

c)  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{base conjugada}] / [\text{ácido}] = 4,75 + \log(0,125 / 0,100) = 4,75 + 0,097 = 4,85$ . (2,5 pontos)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ\_\_\_\_\_

**3ª Questão (7,5 pontos)**

**obrigatória**

**OS ITENS a) E b) DESTA QUESTÃO FORAM CANCELADOS. PORTANTO, FOI ATRIBUÍDA PONTUAÇÃO MÁXIMA PARA TODOS OS ALUNOS NESTES DOIS ITENS.**

- c) As interações responsáveis pela estabilização da  $\alpha$ -hélice do polipeptídeo são as ligações de hidrogênio entre o grupo N-H e o grupo C=O da amida encontrada na ligação peptídica. (2,5 pontos)



**4ª Questão (7,5 pontos)**

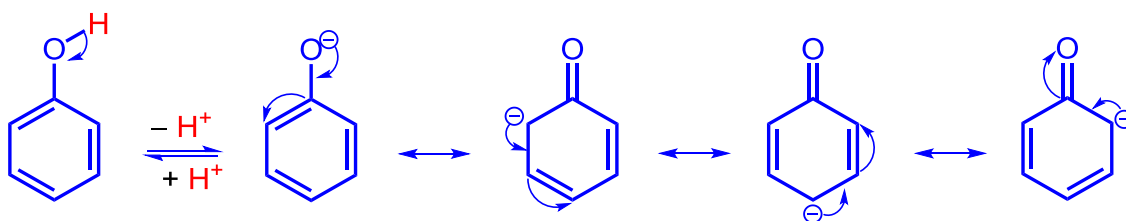
**obrigatória**

a) entre o éter etílico e o 1-butanol, o segundo é o que apresenta maior ponto de ebulição, por apresentar forças intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio, que são mais fortes que as forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, apresentadas pelo éter etílico.

**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para indicação da estrutura que tem maior p.e. e 1,0 para a justificativa.

b) entre o fenol e o cicloexanol, o primeiro é considerado ácido mais forte, uma vez que a base conjugada deste ácido pode ser estabilizada por estruturas de ressonância.

**As estruturas de ressonância podem ser consideradas como parte complementar da resposta.**



Quanto mais dispersa uma carga, mais estável é a espécie. Assim, quanto maior a estabilidade da base conjugada (base mais fraca), maior a força do ácido que deu origem, o que não acontece para o cicloexanol.

**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para indicação da estrutura que tem maior acidez e 1,5 pontos para a justificativa.

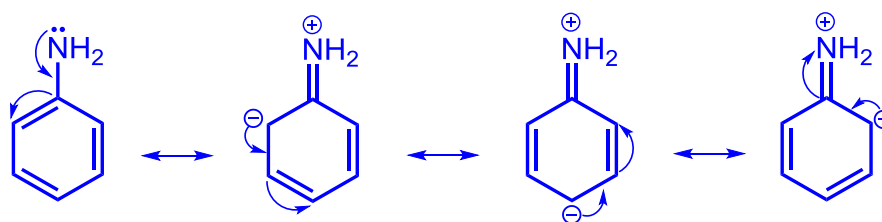
c) entre a anilina e a cicloexilamina, a segunda é considerada base mais forte, uma vez que o par de elétrons do grupo amino está mais localizado sobre o nitrogênio (uma base é tanto mais forte quanto mais disponível for o par de elétrons). Enquanto que na anilina o par de elétrons do grupo amino pode ser disperso no anel aromático através de estruturas de ressonância, tornado assim o par de elétrons menos disponível e conseqüentemente a anilina uma base mais fraca.

**As estruturas de ressonância podem ser consideradas como parte complementar da resposta.**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

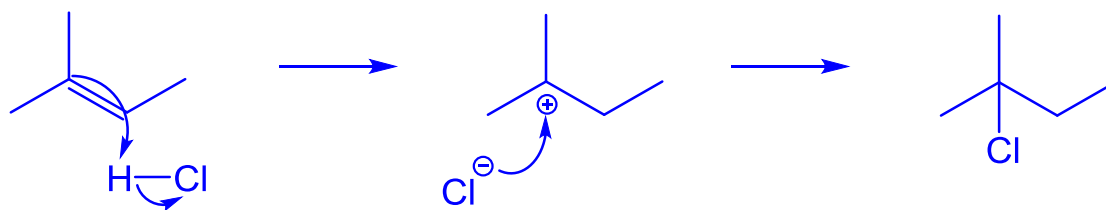
PGQ\_\_\_\_\_



Na cicloexilamina além da maior disponibilidade do par de elétrons ainda há o efeito indutivo do grupo cicloalquila que doa elétrons pelo efeito indutivo, aumentando assim a densidade de elétrons sobre o nitrogênio do grupo amino, tornando este uma base mais forte.

**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para indicação da estrutura que tem maior basicidade e 1,5 pontos para a justificativa.

d)



**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para indicação da estrutura do produto principal e 1,5 pontos para o mecanismo. Como o mecanismo tem 3 etapas, cada uma poderia valer 0,5 ponto.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ\_\_\_\_\_

ESCOLHA 4 DAS 6 QUESTÕES A SEGUIR

5ª Questão (7,5 pontos)

\_\_\_\_\_ *eletiva*

**DUAS RESOLUÇÕES DA QUESTÃO FORAM CONSIDERADAS**

**RESOLUÇÃO 1**



b)  $n(\text{H}_2) = pV(\text{H}_2)/RT = 1 \times 1,350 / 0,082 \times 298,2 = 0,0552 \text{ mol H}_2$  (1,0 ponto)

$n(\text{Fe}) = 2 \text{ mol Fe} \times 0,0552 \text{ mol H}_2 / 3 \text{ mol H}_2 = 0,0368 \text{ mol Fe}$  (2,0 pontos)

$m(\text{Fe}) = n M = 0,0368 \times 55,8 = 2,0534 \text{ g Fe}$  (1,0 ponto)

c)  $1 \text{ mol Fe} \times 3,90 \text{ mol HCl} / 3 \text{ mol HCl} = 1,30 \text{ mol Fe}$  (1,0 ponto)

$n_{\text{Fe}}(\text{excesso}) = 1,50 - 1,30 = 0,20 \text{ mol Fe}$

$m(\text{Fe})_{\text{excesso}} = n M = 0,20 \times 55,8 = 11,16 \text{ g Fe}$  (1,0 ponto)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ\_\_\_\_\_

**RESOLUÇÃO 2**

5) Uma amostra de ferro reagiu com ácido clorídrico produzindo 1,350 L de hidrogênio, a 1,00 atm e 298,2 K. Pede-se:

a) escreva a equação química balanceada. (1,5 pontos)

Resp:  $\text{Fe(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$  (1,5 pontos)

b) calcule a massa da amostra de ferro. Dados ( $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\text{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$ )

(4,0 pontos)

Resp:  $n(\text{H}_2) = pV(\text{H}_2)/RT = 1 \times 1,350 / 0,082 \times 298,2 = 0,0552 \text{ mol H}_2$  (1,0 ponto)

$n(\text{Fe}) = 1 \text{ mol Fe} \times 0,0552 \text{ mol H}_2 / 1 \text{ mol H}_2 = 0,0552 \text{ mol Fe}$  (2,0 pontos)

$m(\text{Fe}) = n M = 0,0552 \times 55,8 = 3,0802 \text{ g Fe}$  (1,0 ponto)

c) calcule a massa do reagente em excesso que permanece quando se reagem 1,50 mol de ferro com 3,90 mol do ácido. (2,0 pontos)

Resp:  $1,50 \text{ mol Fe} \times 2,00 \text{ mol HCl} / 1,00 \text{ mol HCl} = 3,00 \text{ mol HCl}$  (1,0 ponto)

$n\text{HCl (excesso)} = 3,90 - 3,00 = 0,90 \text{ mol HCl}$

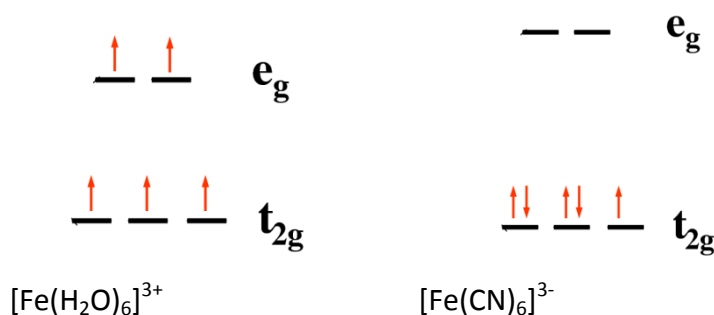
$m(\text{HCl}) \text{ excesso} = n M = 0,90 \times 36,5 = 32,85 \text{ g HCl}$  (1,0 ponto)



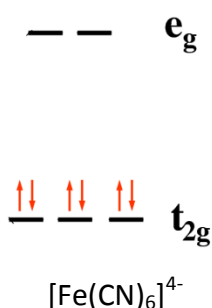
6ª Questão (7,5 pontos)

eletiva

- a) ambos os complexos apresentam o íon  $\text{Fe}^{3+}$  que apresenta configuração  $d^5$  sendo coordenados a 6 ligantes o que leva a geometria octaédrica. Na teoria do campo cristalino a presença dos ligantes no arranjo octaédrico quebra a degenerescência dos orbitais  $d$  gerando dois conjuntos de orbitais, conhecidos como  $t_{2g}$  e  $e_g$ . A separação de energia entre estes 2 conjuntos de orbitais depende, entre outras coisas, da força dos ligantes. A informação de que o complexo contendo  $\text{H}_2\text{O}$  como ligante apresenta paramagnetismo mais acentuada indica que o mesmo possui mais elétrons desemparelhados do que o complexo contendo  $\text{CN}^-$ , ou seja, forma um complexo de alto spin. Por outro lado o complexo com  $\text{CN}^-$  forma um complexo de baixo spin que apresenta menos elétrons desemparelhados. Os seguintes diagramas de campo cristalino se aplicam para os complexos em questão:



- b) Neste complexo o ferro tem estado de oxidação  $2+$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) correspondendo a uma configuração  $d^6$ . Dado que o ligante  $\text{CN}^-$  é forte (série espectroquímica) espera-se que os seis elétrons ocupem completamente os orbitais  $t_{2g}$ , de modo que todos os elétrons encontram-se emparelhados e o complexo tem comportamento diamagnético. O diagrama do campo cristalino abaixo representa o complexo em questão.



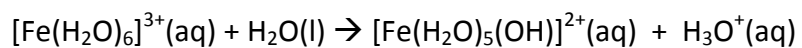




SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
**Avaliação Processo Seletivo 2015/2**

**PGQ** \_\_\_\_\_

c) íons  $\text{Fe}^{3+}$  estarão na forma  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Devido à ligação da  $\text{H}_2\text{O}$  ao  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre um enfraquecimento da ligação OH deixando os hidrogênios ligeiramente ácidos, conforme mostrado pela equação:



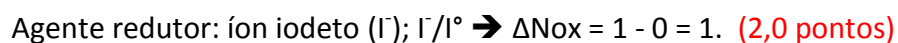
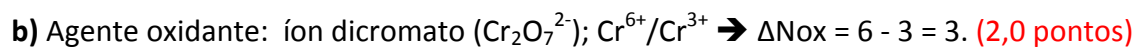
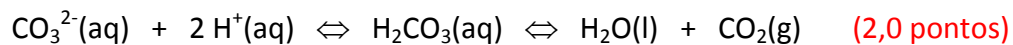


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ\_\_\_\_\_

**7ª Questão (7,5 pontos)**

**eletiva**





8ª Questão (7,5 pontos)

eletiva

8) a)

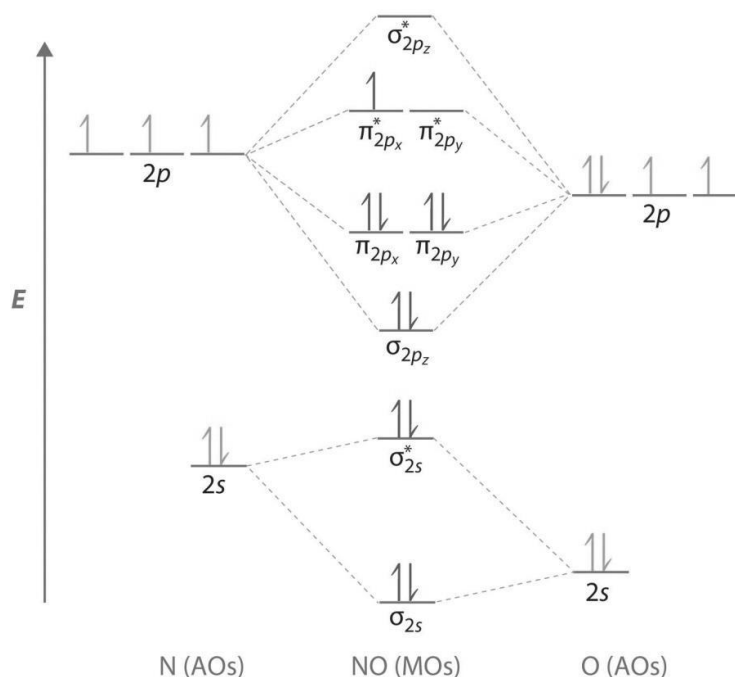


Diagrama de orbital molecular preenchido.

A molécula de NO é paramagnética, com um único elétron desemparelhado no orbital HOMO antiligante. Este orbital antiligante possui um plano nodal na região internuclear e desestabiliza a ligação entre o N e o O. Portanto, esse elétron desemparelhado pode ser retirado com facilidade.

(4,0 pontos)

b) Ordem de ligação (O.L.) do NO = (Número de elétron nos orbitais ligantes – Número de elétron nos orbitais anti-ligantes)  $\div$  2 = (8–3)/2 = 2,5 (1,0 ponto)

Ordem de ligação (O.L.) do NO<sup>+</sup> = (Número de elétron nos orbitais ligantes – Número de elétron nos orbitais anti-ligantes)  $\div$  2 = (8–2)/2 = 3 (1,0 ponto)

Ordem de ligação do NO = 2,5 e a ordem da ligação do NO<sup>+</sup> = 3.

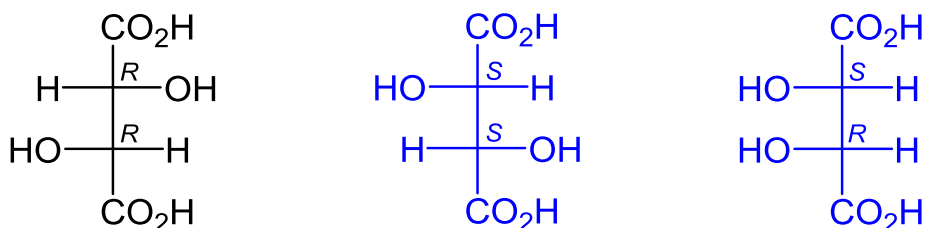
Como a ordem de ligação do NO<sup>+</sup> é maior, a força de oscilador (ligação) também será maior e conseqüentemente o mesmo apresentará um comprimento de ligação menor do que o encontrado para a molécula de NO. (1,5 pontos)



9ª Questão (7,5 pontos)

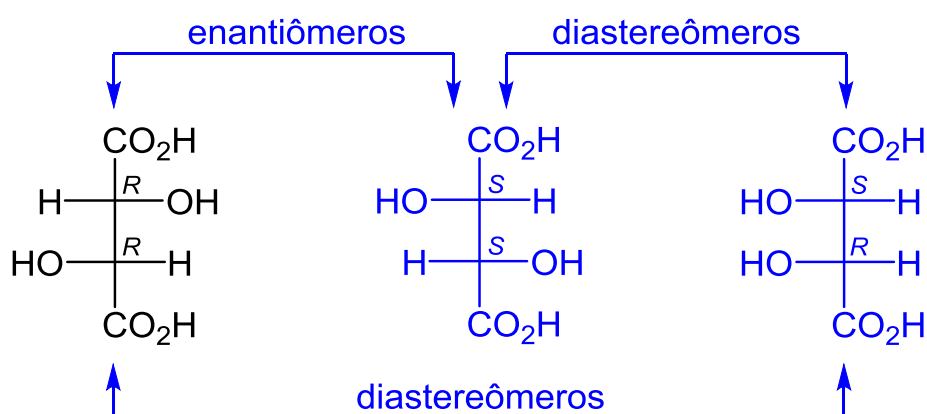
eletiva

a)



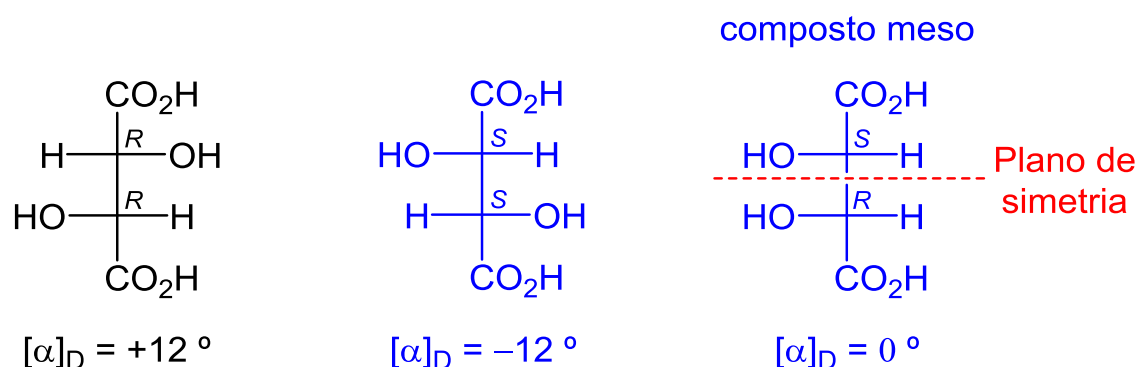
**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para o desenho de cada estereoisômero e 0,5 ponto para a indicação da estereoquímica (*R* ou *S*) de cada um dos carbonos assimétricos.

b)



**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para cada indicação da relação (enantiômeros ou diastereômeros). Obs.: diastereômeros ou diastereoisômeros podem ser considerados.

c)



**Sugestão de nota:** 0,5 ponto para cada indicação do desvio do plano da luz polarizada.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Avaliação Processo Seletivo 2015/2

PGQ \_\_\_\_\_

**10ª Questão (7,5 pontos)**

**eletiva**

**a) cátodo: placa de cobre (Cu°) (0,5 ponto)**

semi-reação:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$  (1,0 ponto)

ânodo: placa de zinco (Zn°) (0,5 ponto)

semi-reação:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$  (1,0 ponto)

**b) representação:  $\text{Zn}(\text{s}) / \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) // \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  (1,0 ponto)**

$E^{\circ} = E^{\circ}\text{Red} + E^{\circ}\text{Oxi} = +0,337 + (+0,763) = +1,10 \text{ V}$ , como o potencial eletroquímico da pilha é positivo ( $E^{\circ} > 0$ ) a reação será espontânea. (1,0 ponto)

**c)  $Q = i \Delta t = 1,90 \times 160 = 304 \text{ C}$  (1,0 ponto)**

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \times 96500 \text{ C} \quad \text{-----} \quad 63,5 \text{ g Cu}$

$304 \text{ C} \quad \text{-----} \quad m = 0,100 \text{ g de cobre (1,5 pontos)}$