



## QUESTÕES 1 a 4 – OBRIGATÓRIAS

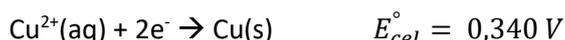
### Publicação retificada na questão 6

#### 1ª Questão (10 pontos)

obrigatória

Um cientista recebeu uma semicélula padrão,  $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , e outra célula contendo um metal M, desconhecido, imerso em 1,00 mol/L de  $\text{M}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ . A célula eletroquímica foi construída de modo que o potencial padrão da célula foi de 0,689 V, a reação prosseguiu por um longo período de tempo. Após a reação foi verificado que o eletrodo de Cu apresentou a massa menor, enquanto o eletrodo do metal desconhecido M apresentou uma massa maior.

Dado:



$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{cat}}^\circ - E_{\text{ano}}^\circ \quad \Delta_r G = -nFE$$

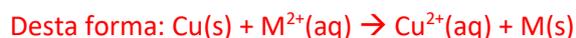
onde F é a constante de faraday,  $F = 9,648 \times 10^4 \text{ C/mol}$

- a) Com as informações e observações realizadas, identifique o cátodo e o anodo e determine o potencial padrão de redução do par desconhecido  $\text{M}^{2+}/\text{M}$ ? (5,0 pontos)
- b) Calcule a energia livre de gibbs padrão da reação e justifique se esta célula é galvânica ou eletrolítica. (5,0 pontos)

#### Resolução:

a)

Como foi observado que o eletrodo de cobre perdeu parte da sua massa inicial e o eletrodo do metal desconhecido aumentou a sua massa, pode ser afirmado que o cobre atuou como anodo da reação e o metal desconhecido atual como cátodo.



$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{cat}}^\circ - E_{\text{ano}}^\circ \rightarrow 0,689 \text{ V} = E_{\text{cat}}^\circ - 0,340 \text{ V} \rightarrow E_{\text{cat}}^\circ = 1,03 \text{ V}$$

b)  $\Delta_r G = -nFE \quad \Delta_r G = -2 \times (9,648 \times 10^4 \text{ C/mol}) \times 0,689 \text{ V}$

$$\Delta_r G = -132,9 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta_r G < 0$ , logo é uma reação espontânea e portanto uma célula galvânica.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1**

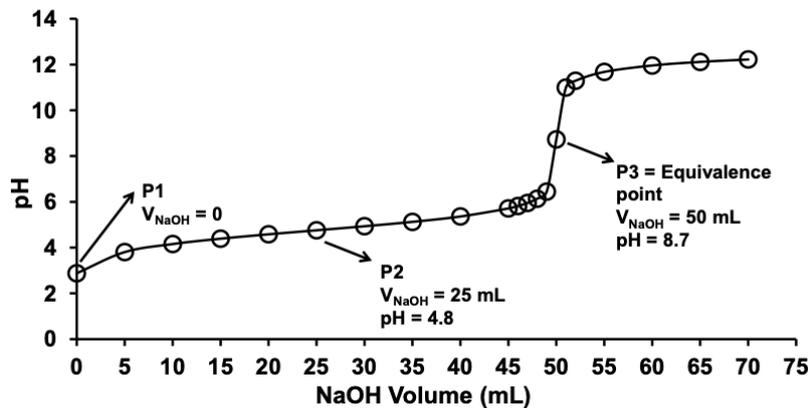
**PGQ**\_\_\_\_\_



2ª Questão (10 pontos)

obrigatória

A curva de titulação abaixo foi gerada pela titulação de 50,00 mL de uma solução 0,1000 mol/L de ácido acético (HAc,  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) utilizando NaOH 0,1000 mol/L como titulante.



a) Calcule o pH no ponto P1. Mostre os cálculos envolvidos. (3,5 pontos)

b) Qual é a característica da solução resultante no ponto P2? Justifique sua resposta demonstrando equilíbrios químicos. (3,0 pontos)

c) Calcule o pH de uma solução de acetato de sódio (NaAc) de concentração 0,2000 mol/L. (3,5 pontos)

Resolução

a)

P1 = Antes da adição do titulante: Equilíbrio do ácido fraco HAc

$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1}$$

$$[\text{H}^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,87$$

b)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
**Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1**

PGQ\_\_\_\_\_

No ponto P2 a concentração das espécies HAc e Ac<sup>-</sup> são iguais, caracterizando uma solução tampão onde pH = pKa. A principal característica dessa solução é que ao se adicionar ácidos ou bases, os equilíbrios do ácido fraco e de hidrólise consomem o excesso de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> resultando na não alteração do pH da solução. Os equilíbrios podem ser descritos abaixo:



c)

Equilíbrio de hidrólise do sal:  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HAc} + \text{OH}^-$

$$K_b = [\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{Ac}^-]$$

$$10^{-14} / 1,8 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-]^2 / 0,2000$$

$$[\text{OH}^-] = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 4,97$$

$$\text{pH} = 9,03$$



3ª Questão (10 pontos)

obrigatória

Represente as fórmulas estruturais para cada um dos seguintes itens:

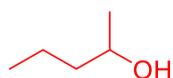
- a) Um álcool primário, um secundário e um terciário com fórmula molecular  $C_5H_{12}O$ . (2,5 pontos)  
b) Dois diastereoisômeros com fórmula molecular  $C_5H_{10}$ . (2,5 pontos)  
c) Dois enantiômeros com fórmula molecular  $C_3H_6Cl_2$ . (2,5 pontos)  
d) Dois ésteres com fórmula molecular  $C_3H_6O_2$ . (2,5 pontos)

Resolução:

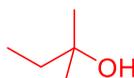
a)



álcool primário



álcool secundário



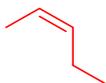
álcool terciário

\* Outros álcoois primários e secundários podem ser representados

b)

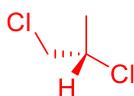


alceno E ou trans

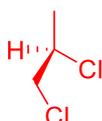


alceno Z ou cis

c)

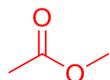


Enantiômero S



Enantiômero R

d)





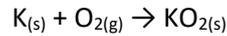
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1

PGQ\_\_\_\_\_

4ª Questão (10 pontos)

obrigatória

Quando K reage com oxigênio, forma-se  $\text{KO}_2$ . Sobre o superóxido responda:

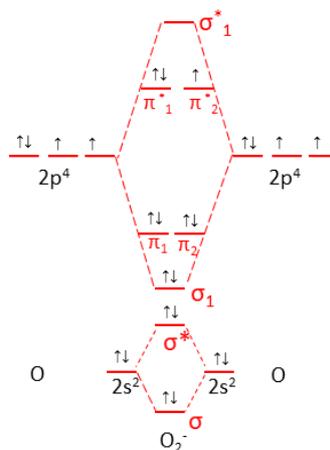


- Escreva o diagrama dos níveis de energia para o íon superóxido ( $\text{O}_2^-$ ). (2,5 pontos)
- Qual a ordem de ligação nesse ânion? (2,5 pontos)
- Desenhe o diagrama de orbital molecular para o  $\text{O}_2$  e compare com a ordem de ligação para o superóxido. (2,5 pontos)
- Comparando  $\text{O}_2$  com o  $\text{O}_2^-$ , qual deles tem o maior comprimento de ligação? Justifique (2,5 pontos)

**Resolução:**

a) Camada de Valência do oxigênio  $2s^2 2p^4$ . A molécula de superóxido possui 13 elétrons.

Diagrama de orbital molecular para o superóxido  $\text{O}_2^{2-}$



b)  $OL = \frac{N^\circ \text{ de } e^- \text{ nos orbitais ligantes} - N^\circ \text{ de } e^- \text{ nos orbitais antiligantes}}{2}$

2

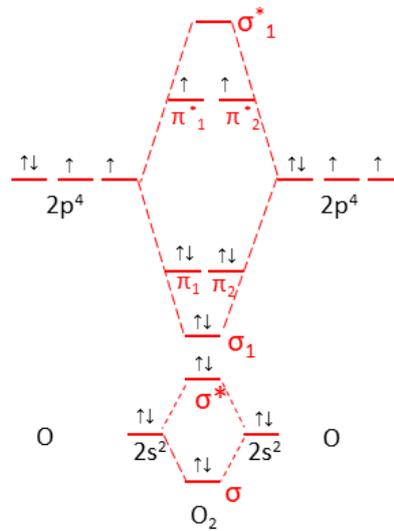
$\text{O}_2^- = 1,5$

c) Diagrama de orbital molecular para o  $\text{O}_2$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1

PGQ\_\_\_\_\_



$$O_2 = 2$$

A ordem de ligação no superóxido é menor que no oxigênio.

d) É esperado que o superóxido possua o maior comprimento de ligação pois ele possui a menor ordem de ligação quando comparado com a molécula de oxigênio. Ordem de ligação e comprimento de ligação são inversamente proporcionais. Quanto maior a ordem de ligação menor o comprimento de ligação.



ESCOLHA 4 DAS 6 QUESTÕES A SEGUIR

**5ª Questão (10 pontos) \_\_\_\_\_ *eletiva***

Algumas pomadas são comercializadas para auxiliar na cicatrização de ferimentos e tem como princípio ativo Óxido de Zinco (ZnO). Uma amostra de 5,500 g de uma pomada deste tipo foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 250,0 mL, sendo completado o volume com água destilada. Uma alíquota de 50,0 mL desta solução, com pH ajustado (tamponado), foi titulada consumindo 12,35 mL de solução de EDTA 0,0500 mol/L para chegar ao ponto final da titulação.  $M_A \text{ Zn} = 65,409 \text{ g/mol}$ .

**a) Calcule a porcentagem (m/m) de zinco na pomada analisada. (7,5 pontos)**

**b) Indicadores metalocrômicos são empregados em titulações complexométricas. Qual o seu princípio de funcionamento? O que é o bloqueio do indicador em titulações com EDTA e qual a condição para que ele seja evitado? (2,5 pontos)**

**Resolução:**

a)

No P.F. da titulação:

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = n_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = 0,05000 \times 0,01235 = 6,175 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$6,175 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ ----- } 50,0 \text{ mL}$$

$$X \text{ ----- } 250,0 \text{ mL}$$

$$X = 3,087 \times 10^{-3} \text{ mol Zn}$$

$$\text{Massa Zinco} = 3,087 \times 10^{-3} \times 65,409 = 0,2019 \text{ g Zn}$$

Porcentagem:



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
**Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1**

PGQ\_\_\_\_\_

5,500 g ----- 100%

0,2019 g ----- P

P = 3,672 %

RESPOSTA: 3,672 % de Zn na amostra

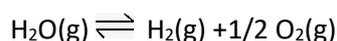
b) Os indicadores metalocrômicos são compostos cuja cor varia quando se ligam a um íon metálico. Para que um indicador funcione de maneira eficaz, ele deve se ligar ao metal mais fracamente que o EDTA. Se o metal não se dissociar livremente do indicador, ocorre o bloqueio do indicador pelo íon metálico. Dessa forma, a condição é que a constante de formação entre metal indicador ( $K_{Fi}$ ) deve ser menor que a constante de formação condicional entre metal o EDTA ( $K'F$ ).



6ª Questão (10 pontos)

eletiva

A reação de quebra água (do inglês *water splitting*) tem uma grande relevância, pois pode ser aplicada no armazenamento de energia solar pela produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a partir da H<sub>2</sub>O.



Em 2300 K, esta reação apresenta o  $\Delta_r G^\circ = 118,08 \text{ kJ/mol}$ .

a) Determine o valor da constante de equilíbrio (K) desta reação. **(4,0 pontos)**

b) Suponha a mistura dos gases com as seguintes pressões:  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,10 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0,55 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,20 \text{ bar}$ . Nestas condições, a reação está em equilíbrio? **(3,0 pontos)**

c) Caso a reação não esteja em equilíbrio, calcule  $\Delta_r G$  e determine em qual direção a reação irá deslocar até alcançar o equilíbrio? **(3,0 pontos)**

Dado:  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$        $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$        $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$

**Resolução: a)**

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad \rightarrow \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

$$K = e^{-\frac{118,08 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/K.mol}) \times 2300 \text{ K}}}$$

$$K = 2,1 \times 10^{-3}$$

$$\text{b) } Q = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad Q = \frac{0,55 \times (0,20)^{0,5}}{0,1} = 2,46$$

Note que  $Q > K$ , logo a reação não está em equilíbrio químico.

$$\text{c) } \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad \Delta_r G = 8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 2300 \text{ K} \ln \frac{2,46}{2,1 \times 10^{-3}}$$

$$\Delta_r G = 135,12 \text{ kJ/mol}$$

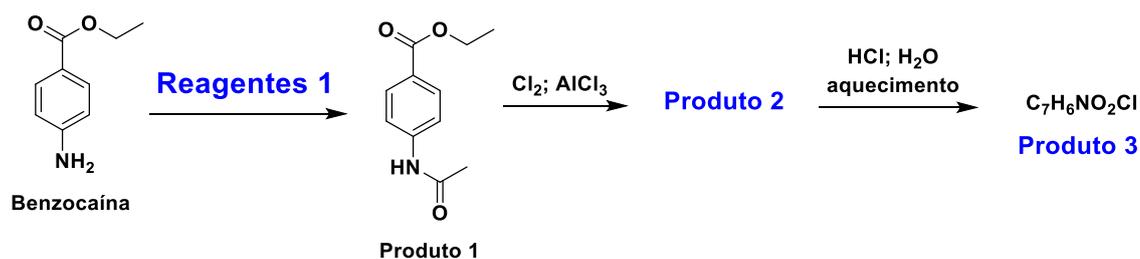
Como  $\Delta_r G > 0$ , indica que a reação se deslocará na direção dos reagentes.



7ª Questão (10 pontos)

eletiva

A Benzocaína, representada pela estrutura química abaixo, é um anestésico local indicado para o uso na mucosa oral. A partir da sequência de reações representada abaixo, responda:



- a) Quais são os **reagentes 1** necessários para transformar a Benzocaína no produto 1? (3,5 pontos)
- b) Qual é a estrutura química do **produto 2**? (3,5 pontos)
- c) Qual é a estrutura química do **produto 3**, sabendo que sua fórmula molecular é  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl}$ ? (3,0 pontos)

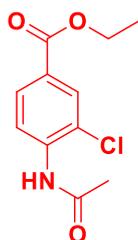
Resolução:

a)



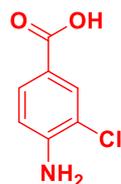
e um agente de condensação: EDC, DCC, HATU ou outros.

b)



Produto 2

c)



Produto 3



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1

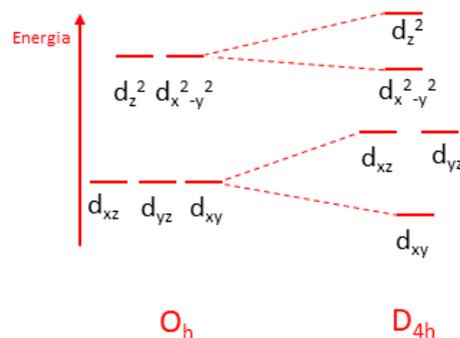
PGQ\_\_\_\_\_

8ª Questão (10 pontos)

eletiva

Complexos de cobre normalmente apresentam distorção tetragonal. Apresente o diagrama de níveis de energia de acordo com a teoria do campo cristalino a partir da simetria octaédrica. (10 pontos)

Resolução:



9ª Questão (10 pontos)

eletiva

Vinte tabletes de ferro dietético com uma massa total de 22,131 g foram moídos e misturados por completo. A seguir, 2,998 g do pó foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> e aquecidos para converter todo o ferro em Fe<sup>3+</sup>. A adição de NH<sub>3</sub> causou uma precipitação quantitativa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, que foi posteriormente calcinado formando 0,264 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MM = 159,69g).

Qual é a massa média de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (MM = 278,01g) em cada tablete? (10,0 pontos)

Resolução:

$$\text{Numero de mols de Fe}_2\text{O}_3 = 0,264 / 159,59 = 1,653 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{ mols Fe}$$

$$n_{\text{Fe}} = 2 \times 1,653 \times 10^{-3} = 3,306 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 278,01 \text{ g}$$

$$3,308 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ----- } X$$

$$X = 0,9198 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 2,998 \text{ g}$$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
**Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1**

PGQ\_\_\_\_\_

M

----- 22,131 g

M = 6,7898 g em 20 tabletes = 0,339 g por tablete.

**10ª Questão (10 pontos)**

**eletiva**

O cloreto de sulfurila ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) é um líquido com forte odor e alta toxicidade que é utilizado em sínteses orgânicas na produção industrial de organoclorados (fármacos ou insumos agroquímicos). No entanto, o  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  pode ser decomposto por uma reação de primeira-ordem:



Esta reação apresenta uma constante de velocidade de  $2,24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  em  $320^\circ\text{C}$ .

- a) Qual é a fração de uma amostra de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (g) que permanece após 5 horas de aquecimento a  $320^\circ\text{C}$ ?  
**(5,0 pontos)**
- b) Quanto tempo é necessário para esta amostra se decompor 92% da quantidade inicial presente?  
**(5,0 pontos)**

Para uma cinética de primeira-ordem temos a seguinte lei de velocidade integrada:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

onde  $[A]$  é a concentração do reagente,  $k$  é a constante de velocidade e  $t$  é o tempo.

**Resolução:**

a)

a fração que resta após um certo tempo pode ser obtido isolando  $\frac{[A]}{[A]_0}$ ,  $\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$

Convertendo a unidade de tempo para segundos,  $t = 18000 \text{ s}$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-(2,24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) \times 18000 \text{ s}}$$



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
**Gabarito da Prova do Processo Seletivo 2020/1**

PGQ\_\_\_\_\_

$\frac{[A]}{[A]_0} = 0,66$  Portanto, após 5 horas de reação 66% do  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  permanece sem se decompor.

b)

Se 92% do  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  for consumido, a fração que permanece sem se decompor após a reação é de 8%.

$$\frac{[A]}{[A]_0} = 0,08$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

$$t = -\frac{1}{2,24 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \ln 0,08$$

$$t = 112755,7 \text{ s ou } 31,3 \text{ horas}$$