

EXAME DE INGRESSO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRIMEIRO SEMESTRE, 2018

NOME COMPLETO

INSTRUÇÕES

- **Escreva seu nome** de forma legível no espaço acima. **O exame dura 4 h.**
- É expressamente proibido assinar ou fazer qualquer anotação que permita a identificação do candidato nas demais folhas desta prova.
- Este caderno de questões deverá ser entregue na íntegra ao final da prova.
- Não remova o grampo ou separe nenhuma página.
- **Responda cada questão à caneta** e no espaço destinado a ela.
- Quando houver cálculos, apresente somente as etapas fundamentais na sua resposta.
- O uso de calculadora é permitido. Não é permitido o uso de qualquer dispositivo eletrônico de telecomunicação (e.g., telefones celulares, *smartphones* e *tablets*).
- O verso de cada página poderá ser usado para rascunho.

1

NÃO ESCREVA AQUI

O ácido benzoico é o mais simples entre os ácidos carboxílicos aromáticos, com pK_a 4,19 a 25 °C e solubilidade em água dependente do grau de protonação. Esse ácido é muito usado como conservante em alimentos ácidos, tendo a maior eficiência em pH entre 2 e 4,5.

a) Escreva a estrutura do ácido benzoico e o seu equilíbrio de ionização em água, indicando e justificando qual das duas espécies (ácido ou base conjugada) é a mais eficiente como conservante. Em pH 3,0, típico de sucos industrializados, qual é a razão entre as concentrações em equilíbrio do ácido e de sua base conjugadas?

1

NÃO ESCREVA AQUI

b) Para determinação da pureza de uma amostra de benzoato de sódio (massa molar: 144 g mol^{-1}), $0,144 \text{ g}$ do sal foi dissolvida em $100,0 \text{ mL}$ de água e titulada com ácido clorídrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Admitindo que o sal tem pureza aproximada de 100%, qual é o pH esperado da solução obtida: (i) antes do início da titulação, (ii) no ponto intermediário (50% da neutralização) e (iii) no ponto estequiométrico da titulação. Assuma o produto iônico da água como 1×10^{-14} .

2

NÃO ESCREVA AQUI

a) Coloque as espécies abaixo na ordem **crescente** de seus pontos de ebulição. Justifique a posição ocupada para cada composto na série representando as interações intermoleculares pertinentes.

i. 1-pentanol; ii. 2,2-dimetilpropano; iii. *n*-pentano; iv. ácido 4-hidroxipentanóico

2

NÃO ESCREVA AQUI

b) Foram feitas medidas da tensão superficial de soluções aquosas com quantidades crescentes de um tensoativo (surfactante). A tensão superficial variou linearmente com o aumento da concentração de tensoativo até que, em uma dada concentração crítica, a tensão superficial parou de variar, mantendo-se constante apesar do aumento da concentração de tensoativo.

i) Apresente o gráfico que representa a informação descrita acima.

ii) Explique, com argumentos baseados na termodinâmica, como o tensoativo atua sobre a tensão superficial da água e as razões para a mudança de comportamento das medidas.

3

NÃO ESCREVA AQUI

Foram encontrados dois frascos sem identificação adequada em uma prateleira destinada a "compostos de coordenação de ferro". No frasco 1 há uma etiqueta: " $\text{Fe}^{2+} + \text{CN}^-$ " e no frasco 2 " $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ". Dado $Z(\text{Fe}) = 26$

a) Apresente a fórmula estrutural dos dois complexos.

b) Calcule as Energias de Estabilização do Campo Ligante (EECL) para cada um dos complexos em termos de $10DQ$ ou Δ_o .

c) Como seria possível diferenciar os dois compostos de coordenação utilizando espectroscopia eletrônica através do Diagrama de Tanabe-Sugano (use a Figura 1)? Explique em termos do número de transições $d-d$ esperadas e mostre quais são as transições permitidas por spin para cada complexo.

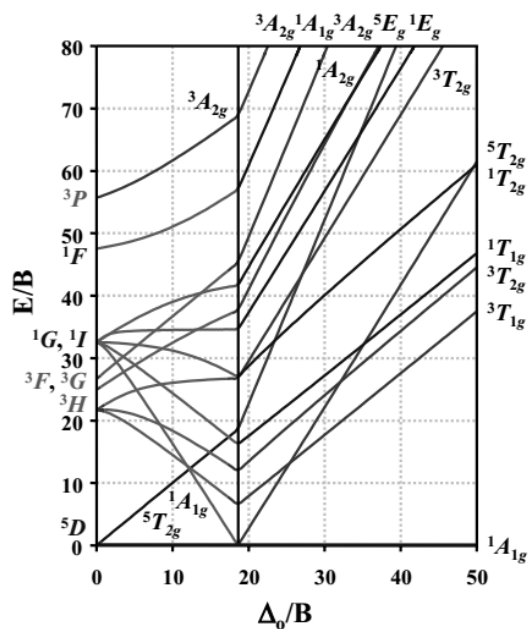
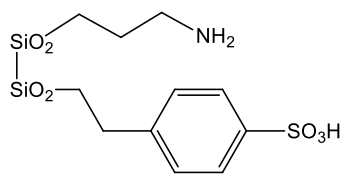


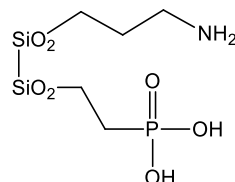
Figura 1. Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^6 . Dados: **série espectroquímica de ligantes**, $\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{CN}^- > \text{PR}_3 > \text{NO}_2^-$, phen > bipy > en, py > $\text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O}$, oxalato $^{2-} > \text{HO}^- > \text{O-DMSO} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Para a reação de condensação aldólica entre *p*-nitrobenzaldeído e acetona foram testados três catalisadores sólidos baseados em sílica mesoporosa funcionalizada, apresentados abaixo, junto com o rendimento de reação (conversão) em cada caso ($\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$ indica a superfície de sílica).

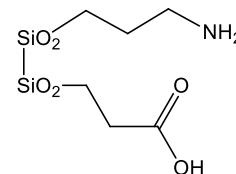
**Catalisador I**

Conversão:

60%

**Catalisador II**

80%

**Catalisador III**

100%

a) Supondo que os catalisadores sejam colocados em água pura pH 7, identifique os grupos ácidos e básicos nestas moléculas e indique qual catalisador é o mais ácido. Justifique a sua resposta.

4

NÃO ESCREVA AQUI

b) A cinética dessa reação apresenta uma relação linear entre a concentração de produto e o tempo. Supondo que a concentração inicial dos reagentes é 1 mol L^{-1} e que todo reagente é consumido em 1 h, faça o gráfico que representa a cinética desta reação na presença de cada um dos catalisadores (represente os reagentes como A e B e o produto como P). Considerando-se que esta não é uma reação de primeira ordem, qual a ordem desta reação? Justifique a sua resposta.

5

NÃO ESCREVA AQUI

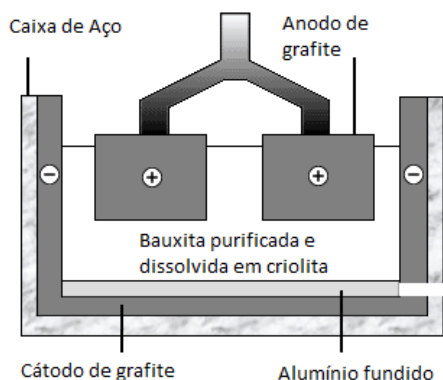
O alumínio é o metal mais abundante na Terra. Apesar disso, sua obtenção a partir do minério bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é bastante cara pois requer grande quantidade de energia térmica e elétrica. Para a produção do alumínio, a bauxita é convertida em óxido de alumínio em pó e purificada, após essa etapa ela é fundida ($\text{PF} > 2.000 \text{ }^\circ\text{C}$) para ser colocada na célula eletroquímica antes da etapa de eletrólise. Para diminuir a quantidade de energia necessária para fundir o óxido de alumínio e, com isso, reduzir o custo de produção de alumínio metálico, criolita (Na_3AlF_6) que tem $\text{PF} \approx 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ é usada como fundente, ou seja, a adição da bauxita purificada a criolita já fundida promove a fusão da bauxita.

a) Escreva a semirreação que mostra como o alumínio metálico é produzido a partir da bauxita.

5

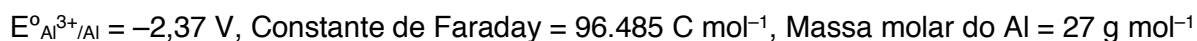
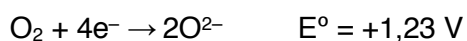
NÃO ESCREVA AQUI

b) Considerando que a bauxita fundida usada na célula eletroquímica é 100% pura, calcule a massa de alumínio metálico que seria produzido caso uma corrente de 30.000 A fosse aplicada à célula eletroquímica apresentada abaixo durante 1 hora. Dica: A carga (C) é o produto da corrente (em Ampères, A) e o tempo (em segundos, s).



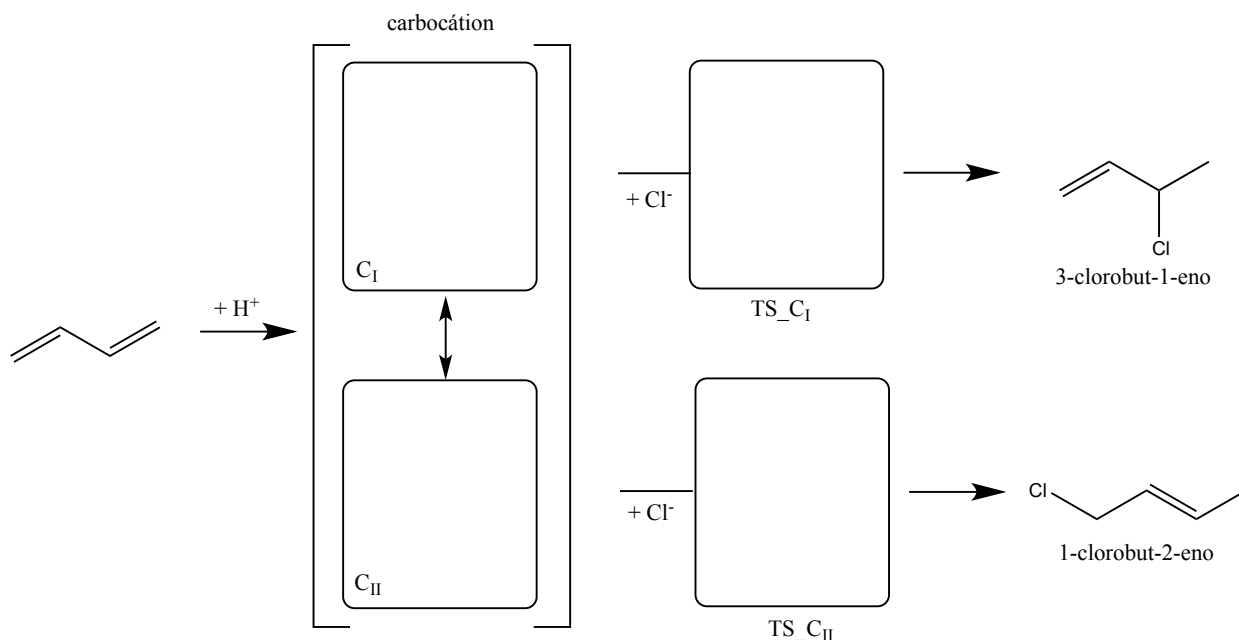
c) Considerando que na mistura de minérios de alumínio fundidos existem, principalmente, os ânions O^{2-} e F^- , escreva a equação química do processo que ocorrerá no ânodo de grafite.

Explique seu raciocínio. Dados:



6

A reação do butadieno com ácido clorídrico está representada abaixo, onde C_I e C_{II} representam estruturas de ressonância para o carbocátion formado após a protonação do butadieno e TS_{C_I} e $TS_{C_{II}}$ representam os estados de transição para a formação dos produtos finais a partir do carbocátion.



a) Desenhe, nas áreas indicadas acima, as estruturas de ressonância C_I e C_{II} e dos estados de transição TS_{C_I} e $TS_{C_{II}}$ (com densidades de carga).

b) Explique porque o produto 3-clorobut-1-eno é formado mais rapidamente do que o 1-clorobut-2-eno.

6

c) Descreva e explique qual fator experimental deveria ser controlado para a formação de cada um dos clorobutenos como produto de reação majoritário.