

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Entrada no Curso de Mestrado do PPGQ-UFRN 2015.1

Instruções

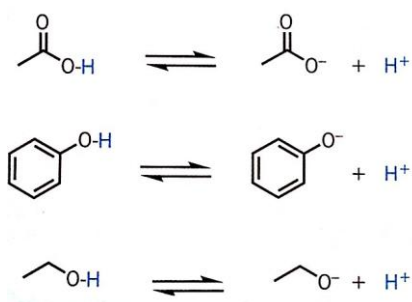
1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. Responda utilizando apenas o espaço indicado.
3. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
4. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
5. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas.

1 1A																	18 O
1 H 1,0	2 2A	A E Z Número atômico Massa atômica										13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He 4
3 Li 6,9	4 Be 9											5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2
11 Na 23	12 Mg 24,3	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 7B	9 7B	10 7B	11 1B	12 2B	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,1	78 Pt 195,1	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227															
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175				
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260				

Nome do(a) candidato(a): _____

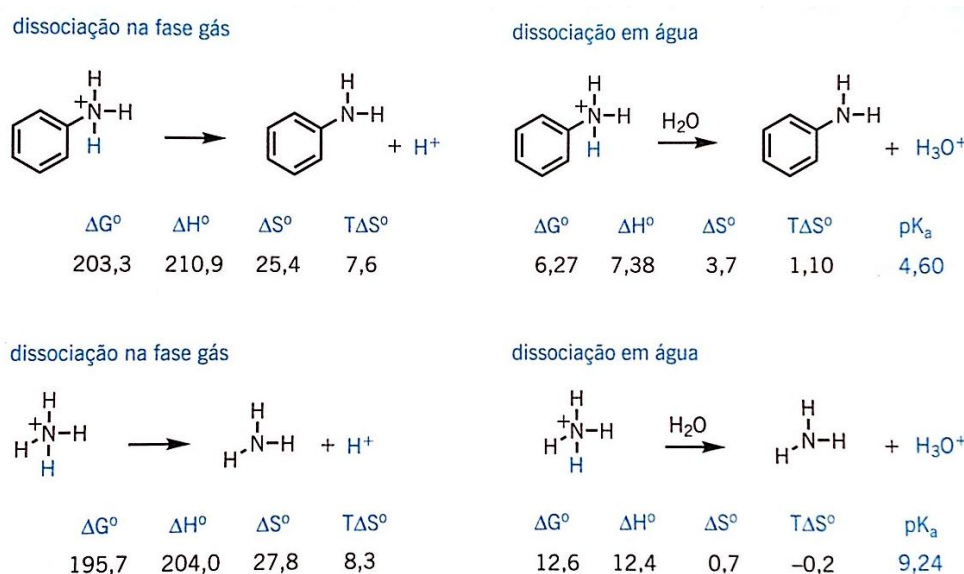
QUESTÕES

Questão 1. (2 pontos) A acidez e a basicidade de compostos orgânicos podem ser influenciadas por diversos fatores, dentre os quais a ressonância, citada como um exemplo de fator intrínseco. No esquema abaixo, estão apresentadas reações de dissociação em fase gás de alguns compostos orgânicos.



A. Estabeleça uma ordem crescente de acidez desses compostos, justificando sua resposta.

B. No esquema abaixo, há uma comparação da basicidade da anilina e da amônia na fase gás e em água. A partir dos dados termodinâmicos, explique a inversão de basicidade que ocorre ao compararmos as dissociações da anilina e da amônia, enfatizando o efeito do solvente.



Questão 2. (2 pontos) As reações de oxirredução estão presentes em diversos processos eletroquímicos. A corrosão, por exemplo, é responsável pela deterioração de grande parte dos materiais metálicos existentes. Os metais sofrem reações de oxidação, na presença de agentes oxidantes que, por sua vez, sofrem redução. As reações redox ocorrem em sistemas denominados células ou pilhas, que podem operar de maneira espontânea ou não espontânea, produzindo a energia correspondente. A energia de uma célula, em condição não padrão, pode ser estimada pela equação de *Nernst* a 25 °C, que pode ser escrita de forma simplificada, conforme a equação abaixo:

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[P]^p}{[R]^r}$$

Considere uma célula eletroquímica construída a partir de eletrodos de platina, imersos em diferentes eletrólitos: no compartimento 1, o eletrólito é constituído de uma solução aquosa contendo $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0756 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{3+}] = 0,176 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto no compartimento 2, a solução aquosa contém $[\text{Ce}^{4+}] = 0,0376 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Ce}^{3+}] = 0,0987 \text{ mol L}^{-1}$.

A. Indique quais eletrodos são o catodo e o anodo dessa célula.

B. Estime o potencial (Volt) dessa célula, a 25 °C.

Potenciais-padrão para semirreações de redução

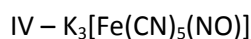
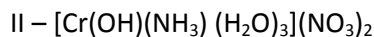
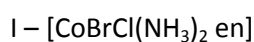
Semi-reação	E^o (V)	Semi-reação	E^o (V)
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0,799	$\text{HO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow 3\text{OH}^-(aq)$	+0,88
$\text{AgBr}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(aq)$	+0,095	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,776
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0,222	$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0,789
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2\text{CN}^-(aq)$	-0,31	$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0,920
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	+0,446	$\text{Hg}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}(l)$	+0,854
$\text{AgI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{I}^-(aq)$	-0,151	$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0,536
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq)$	+0,01	$\text{IO}_3^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{I}_2(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,195
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1,66	$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2,925
$\text{H}_3\text{AsO}_4(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$	+0,559	$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3,05
$\text{H}_3\text{AsO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$		$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2,37
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2,90	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1,18
$\text{BiO}^+(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+0,32	$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$	+1,23
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1,065	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	
$\text{BrO}^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$	+1,52	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$	+1,51
$\text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$		$\text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	
$2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq)$	-0,49	$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 3e^- \longrightarrow$	+0,59
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2,87	$\text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0,403	$\text{HNO}_2(aq) + \text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1,00
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1,61	$\text{N}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \longrightarrow$	-1,16
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1,359	$4\text{OH}^-(aq) + \text{N}_2\text{H}_4(aq)$	
$\text{HClO}(aq) + \text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+1,63	$\text{N}_2(g) + 5\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$	-0,23
$\text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow$	+0,89	$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow$	+0,96
$\text{Cl}^-(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$		$\text{NO}(g) + 2\text{H}^+(aq)$	
$\text{ClO}_3^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow$	+1,47	$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2,71
$\text{Cl}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$		$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0,28
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0,277	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1,23
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1,842	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0,40
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0,74	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0,68
$\text{Cr}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}(aq)$	-0,41	$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2,07
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow$	+1,33	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0,126
$2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}(l)$		$\text{PbO}_2(s) + \text{HSO}_4^-(aq) + 3\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$	+1,685
$\text{CrO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l) + 3e^- \longrightarrow$	-0,13	$\text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	
$\text{Cr}(\text{OH})_3(s) + 5\text{OH}^-(aq)$		$\text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{HSO}_4^-(aq)$	-0,356
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,337	$\text{PtCl}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}(s) + 4\text{Cl}^-(aq)$	+0,73
$\text{Cu}^{+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,153	$\text{S}(s) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(g)$	+0,141
$\text{Cu}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0,521	$\text{H}_2\text{SO}_3(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow \text{S}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	+0,45
$\text{CuI}(s) + e^- \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{I}^-(aq)$	-0,185	$\text{HSO}_4^-(aq) + 3\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow$	+0,17
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2,87	$\text{H}_2\text{SO}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0,440	$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0,136
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0,771	$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0,154
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	+0,36	$\text{VO}_2^+(aq) + 2\text{H}^+(aq) + e^- \longrightarrow$	+1,00
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0,000	$\text{VO}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0,83	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0,763

Questão 3.(2 pontos) O cloreto de cobalto (III) é um sal colorido, esta cor é devido a que propriedade do metal? O mesmo sal forma complexos coloridos com a amônia , segundo a tabela abaixo:

Complexos	Cor	Nome original
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Amarelo	Complexo lúteo
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Púrpura	Complexo purpúreo
* $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde	Complexo práseo
* $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta	Complexo violeta

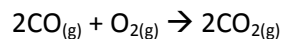
Fazendo reagir os complexos observa-se que ambos apresentam 3 cloretos, 2 cloretos , e 1 cloreto livres, respectivamente. Como você explica as cores diferentes dos dois últimos complexos assinalados na tabela acima?

Questão 4.(2 pontos) Determine para os seguintes compostos de coordenação:



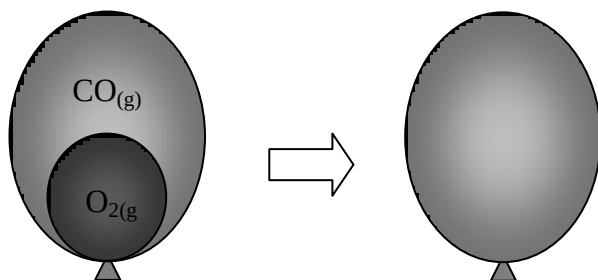
a) O número de oxidação da espécie central; b) O número de coordenação; c) Quantos e quais são os ligantes (escrevendo o nome) e o tipo de ligante; d) Qual é o nome do composto ou a sua fórmula?

Questão 5.(2 pontos) O monóxido de carbono e o oxigênio reagem de acordo com:



No esquema a seguir, tem-se dois balões, um dentro do outro. O balão interno possui oxigênio a 1,0 atm e o externo monóxido de carbono a 1,0 atm. O balão interno possui um volume de 1,00 L e o externo possui um volume de 2,5 L.

Admitindo que a reação ocorra de forma completa, determine quais serão as substâncias remanescentes e as respectivas pressões parciais, depois que o balão interno estoure. Admita também que a temperatura seja fixa e igual a 300 K e que o balão não sofre variação de volume com a variação da pressão. (dados: $PV=nRT$; $R=0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



RESPOSTA DA QUESTÃO 1

RESPOSTA DA QUESTÃO 2

RESPOSTA DA QUESTÃO 3

RESPOSTA DA QUESTÃO 4

RESPOSTA DA QUESTÃO 5
