



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROVA DE INGRESSO NO CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM
QUÍMICA**

PROCESSO DE SELEÇÃO: primeiro semestre de 2009

Fevereiro de 2009

INFORMAÇÕES:

- Coloque **nome e número de inscrição** em todas as folhas de respostas.
- A prova contém 4 (quatro) blocos referentes às áreas de química orgânica, química inorgânica, físico-química e química analítica. Cada bloco é composto por 3 (três) questões, onde o aluno deverá escolher apenas 2 (duas) da cada bloco para responder.
- Anote claramente as questões que você escolheu.
- No caso de responder a todas as questões, serão corrigidas apenas 2 (três) questões de cada bloco, na ordem de numeração.
- Responda cada bloco em folhas de respostas separadas.

Candidato: _____ n° de inscrição: _____

Candidato: _____

BLOCO DE QUÍMICA INORGÂNICA

1° Questão: Na presença de um campo cristalino octaédrico os orbitais d degenerados se dividem em um conjunto triplamente degenerado de energia mais baixa (t_{2g}) e um duplamente degenerado de energia mais alta (e_g). Separados por uma energia denominada Δ_o (parâmetro de desdobramento de campo ligante). O valor de Δ_o em geral aumenta ao longo da série de ligantes denominada espectroquímica:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < Py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Os ligantes de menor energia são denominados de campo fraco e os de maior energia de campo forte. No entanto, o valor de Δ_o também varia para um mesmo ligante em geral de acordo com os íons metálicos:

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{2+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

a) Explique o posicionamento relativo do Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} e Ir^{3+} nesta série de metais.

b) Explique porque complexos de Fe^{2+} e ligantes de campo fraco em geral são lábeis enquanto que os de Ru^{2+} são considerados menos lábeis (ou seja mais inertes).

c) Explique porque podemos obter complexos de molibdênio com grande número de coordenação como, por exemplo, o íon complexo $[Mo(CN)_8]^{4-}$ e o mesmo não

acontece para o cobre onde não se conhecem exemplos estáveis de complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{CN})_8]^{6-}$ ou para a platina $[\text{Pt}(\text{CN})_8]^{6-}$.

2° Questão: A oxidação ao ar do carbonato de cobalto (II) sólido em solução aquosa de cloreto de amônio origina um sal de cloreto róseo com uma razão em quantidade de matéria $\text{Co}:\text{NH}_3$ de 1:4. Com a adição de HCl concentrado à solução onde se formou este sal, um gás inodoro evolui rapidamente e a solução torna-se lentamente verde. Após aquecimento lento e demorado até quase secura a solução verde passa a ser violeta e o sólido violeta obtido apresenta a relação em quantidade de matéria $\text{Co}:\text{Cl}:\text{NH}_3$ igual a 1:2:4. Baseado no descrito responda as questões.

a) Escreva as equações balanceadas para todas as transformações químicas descritas. Justifique sua resposta quanto a estado de oxidação do metal, número de coordenação dos complexos baseado na teoria de campo cristalino. Dê as informações, quando possível, a respeito do isomerismo que ocorre com os complexos de cobalto desta família, explicando o seu raciocínio.

b) Desenhe os diagramas de desdobramento de campo cristalino qualitativos esperados para cada um dos 3 possíveis complexos de cobalto. Ordene em ordem crescente relativa os 3 valores de Δ_o para cada complexo. Para desenhar os diagramas leve em consideração os valores de Δ_o (em cm^{-1}) para complexos do tipo ML_6 (onde L = ligante tem-se $\text{Cl}^{1-} = <20000$, $\text{H}_2\text{O} = 20700$, $\text{NH}_3 = 22900$ e $\text{CN}^{1-} = 34800$).

Z para cobalto = 27

3° Questão: Com relação aos grupos 15 e 16 da tabela periódica abaixo colocada responda as perguntas:

(Obs.: valores de Z para os elementos destes grupos: N=7, P=15, As=33, Sb=51, Bi=83, O=8, S=16, Se=23, Te=52, Po=84).

14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At

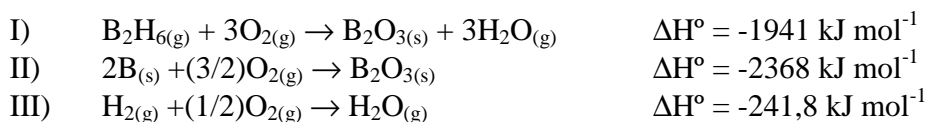
- A) Como variam as propriedades periódicas raio atômico e primeira energia de ionização com o aumento do número atômico dos elementos dos grupos 15 e 16?
- B) Sob condições normais de pressão e temperatura quais os estados físicos dos elementos dos grupos 15 e 16?
- C) Como varia o caráter metálico no grupo e por quê?
- D) Por que o nitrogênio e o oxigênio são quimicamente diferentes dos outros membros do grupo?
- E) Através da utilização de diagrama de orbitais moleculares mostre por que a molécula de O_2 é paramagnética e a de N_2 é diamagnética.
- F) Explique utilizando o mesmo diagrama de O.M. porque a ordem de ligação da molécula de N_2 é 3 e de O_2 é 2.
- G) Baseados nas respostas dos itens E e F coloque em ordem crescente as energias de dissociação e o comprimento de ligação esperados para as moléculas de N_2 e O_2 .

Candidato: _____

BLOCO DE FÍSICO-QUÍMICA

Termodinâmica

Considere as seguintes reações (entalpias a 25,0° C):



- Determine a entalpia de formação do diborano (B_2H_6).
- Determine a energia de reação (ΔU) da reação I.
- As entropias padrão dos compostos da reação II, na ordem em que aparecem acima, são 5,9; 205,1 e 54,0 $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Determine ΔS° e ΔG° para a reação a 25,0° C.
- A constante de equilíbrio da formação de água gasosa (reação III) tem valor $1,16 \times 10^{40}$ a 25,0° C. Determine o seu valor a -10,0° C e o valor de ΔG° para esta temperatura.

Eletroquímica

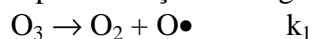
Usando os dados termodinâmicos da tabela abaixo, responda às seguintes questões sobre a célula eletroquímica $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

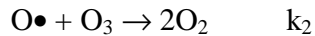
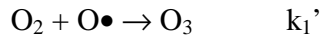
	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{AgCl}(\text{s})$	$\text{Ag}(\text{s})$
$S^\circ (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$	130,7	0	56,5	96,2	42,6
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-131,2	-109,8	0

- Faça um diagrama esquemático da montagem experimental da célula.
- Escreva a reação eletroquímica global desta célula.
- Determine o potencial padrão desta célula a 25,0° C.
- Aumentando-se a temperatura em 15° C, qual a variação no potencial padrão da célula?
- Montando-se esta célula a 25,0° C com uma concentração de HCl de 0,15 mol Kg^{-1} e pressão de H_2 de 2,0 bar, qual o potencial que a célula fornecerá? (despreze coeficientes de atividade e fugacidade)

Cinética Química

A decomposição do ozônio em oxigênio ($\text{O}_3 \rightarrow (3/2)\text{O}_2$) é de segunda ordem no ozônio para baixas concentrações deste reagente. A constante de velocidade de 2ª ordem a 25,0° C é 0,088 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ e a energia de ativação da reação é 20,1 kJ mol^{-1} . Um mecanismo proposto para a reação é o seguinte:





onde as constantes k representam as constantes de velocidade de cada etapa.

- Para uma concentração inicial de ozônio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, determine a velocidade inicial de consumo deste reagente.
- Determine o tempo necessário para a concentração do ozônio cair a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.
- Determine o fator pré-exponencial de Arrhenius da reação.
- Usando a aproximação do estado permanente, determine a expressão que relaciona a concentração do intermediário $\text{O}\bullet$ com as concentrações de O_3 e O_2 .

Constantes universais:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Equações fundamentais:

1ª questão

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2ª questão

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \dots \quad v = \frac{1}{\nu_A} \left(\frac{d[\text{A}]}{dt} \right) \quad \ln \left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} \right) = -kt \quad \frac{1}{[\text{A}]} = kt + \frac{1}{[\text{A}]_0}$$

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

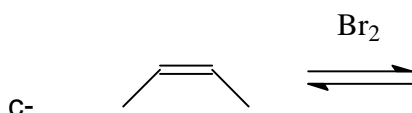
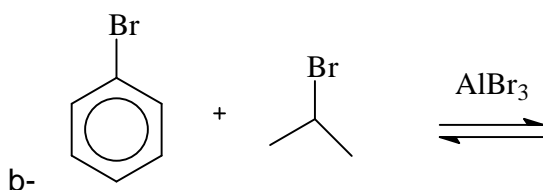
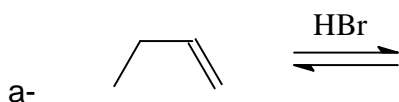
3ª questão

$$\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ \quad \Delta S^\circ = \nu F \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \quad E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Candidato: _____

BLOCO DE QUÍMICA ORGÂNICA

- 1- Um composto com atividade óptica, sendo constituído apenas com átomos de carbono, hidrogênio e um átomo de bromo, em contato com uma solução alcoólica de hidróxido de sódio, reage produzindo um composto com inversão total de configuração. Proponha uma estrutura para este composto, mostre o mecanismo da reação e a inversão de configuração. Dê o nome do reagente e do produto.
- 2- Complete as reações abaixo (escolha apenas duas), mostrando os mecanismos (represente a estereoquímica dos produtos quando pertinente):



- 3- Proponha como a ligação de hidrogênio interfere no ponto de ebulição? Dê exemplos de compostos que fazem ligação de hidrogênio intra e intermolecularmente. Tendo o ácido acético e o 1-propanol a mesma massa molecular, como explicar que o ácido acético (PE 116-117°C) tem o ponto de ebulição maior do que o do 1-propanol (PE 97°C)? Como identificar um composto de função álcool usando técnica de infravermelho? Se o ácido acético reagir com o 1-propanol (mostre o mecanismo de reação de esterificação em questão), o que você esperaria observar no espectro na região do infravermelho se a reação fosse acompanhada do início até o final pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho?

Candidato: _____

BLOCO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Exercício 1. Uma solução $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ de cada íon Fe^{+3} , Pb^{+2} e Mg^{+2} é acidificada a pH 1,00. Em uma segunda etapa, o pH é elevado gradualmente pela adição de base.

Dados: $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,5 \times 10^{-36}$, $K_{ps}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-16}$, $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,9 \times 10^{-12}$.

- Dê as reações envolvidas e calcule a solubilidade de cada hidróxido em solução aquosa;
- Calcule os valores de pH para o qual cada íon começa a precipitar como hidróxido.

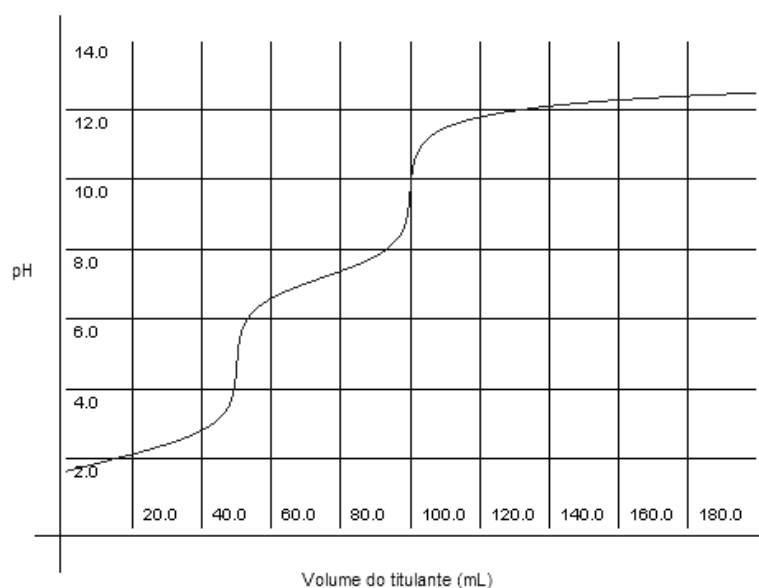
Exercício 2. O complexo formado entre Cu(I) e 1,10-fenantrolina possui máximo de absorção a 435 nm. A análise da concentração desta solução foi realizada por espectrofotometria, construindo-se uma curva analítica com os padrões indicados na tabela a seguir.

Concentração / mol L^{-1}	Absorbância
$4,93 \times 10^{-5}$	0,345
$9,46 \times 10^{-5}$	0,662
$1,15 \times 10^{-4}$	0,802

- Considerando que a reta passe pela origem e que o caminho óptico seja igual a 1,00 cm, calcule o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para esta substância em 435 nm;
- Calcule a absorbância de uma solução $8,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo, medida em uma célula de caminho óptico de 5,00 cm a 435 nm;

c) Calcule o intervalo de concentração do complexo, em mol L^{-1} , para que os valores de absorvância estejam entre 0,200 e 0,880, para um caminho óptico de 1,00 cm.

Exercício 3. Considere a seguinte curva de titulação ácido-base, que relaciona o pH do meio com o volume de titulante adicionado:



a) Especifique quantos pontos de equivalência (P.E.) ocorrem, e determine quais são os valores de pH dos mesmos.

b) Determine qual (quais) das seguintes opções pode(m) corresponder à curva de titulação mostrada, e justifique sua escolha:

Opção 1: Ácido clorídrico (HCl), titulado com hidróxido de sódio (NaOH)

Opção 2: Hidróxido de amônio (NH_4OH), titulado com ácido clorídrico (HCl)

Opção 3: Ácido fosfórico (H_3PO_4), titulado com hidróxido de sódio (NaOH)

Opção 4: Carbonato de sódio (Na_2CO_3), titulado com ácido clorídrico (HCl)

Opção 5: Ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), titulado com hidróxido de sódio (NaOH)

c) Determine quais são os indicadores a serem empregados nesta análise, justificando sua resposta com base nos dados da Tabela 1.

Tabela 1. Indicadores ácido-base.

indicador	zona de transição a 18°C
amarelo de metila	2,9 - 4,0
azul de bromofenol	3,0 - 4,6
vermelho de metila	4,4 - 6,2
púrpura de bromocresol	5,2 - 6,8
vermelho de fenol	6,4 - 8,0
azul de timol	8,0 - 9,6
timolftaleína	9,4 - 10,6
azul de timol	1,2 - 2,8
alaranjado de metila	3,1 - 4,4
verde de bromocresol	4,0 - 5,6
p-nitrofenol	5,0 - 7,0
azul de bromotimol	6,0 - 7,6
vermelho de cresol	7,2 - 8,8
fenolftaleína	8,0 - 10,0