



**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: segundo semestre de 2009**

13 de julho 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.

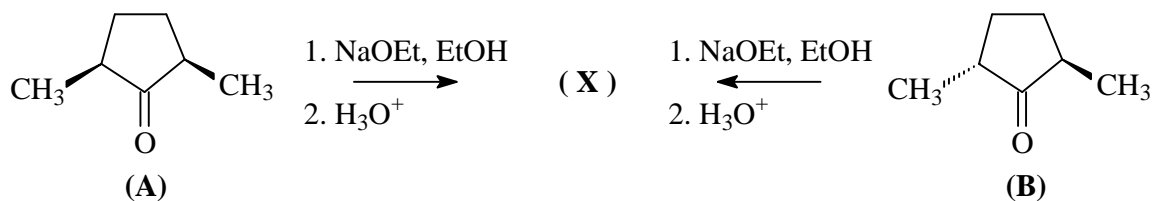
Candidato: \_\_\_\_\_ n° de inscrição: \_\_\_\_\_

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

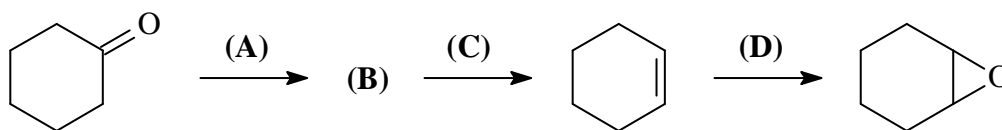
**BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA**

**1ª. QUESTÃO:**

**item A:** Os isômeros *cis*- e *trans*-2,5-dimetilciclopentanona (A e B, abaixo) formam o mesmo produto (X) quando tratados com base, em condições de equilíbrio, seguido de tratamento com solução aquosa de ácido. Qual a estrutura (X)? Explique esse comportamento.



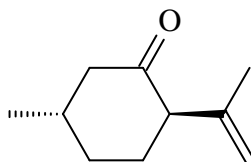
**Item B:** Identifique nas sequencias abaixo, quais são os corretos reagentes (A/C/D e E/G) e intermediários sintéticos (B/F).



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

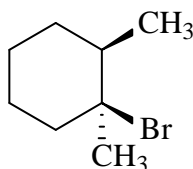
**2ª. QUESTÃO:**

**item A:** A *i*-pulegona abaixo é um monoterpreno bastante empregado como material de partida em síntese orgânica. Responda:



a) Quantos centros estereogênicos existem na molécula? b) Quantos estereoisômeros poderiam ser formados? c) Qual a estereoquímica dessa estrutura desenhada? d) Desenhe todos os outros possíveis isômeros e estabeleça a correta relação enantiômero/diastereoisômero entre eles.

**Item B:** a) Que tipo de reação o brometo abaixo realizaria preferencialmente, E<sub>1</sub> ou E<sub>2</sub>? Explique sua resposta. b) Qual seria o principal produto formado na reação escolhida? c) Proponha o mecanismo para a formação deste produto.



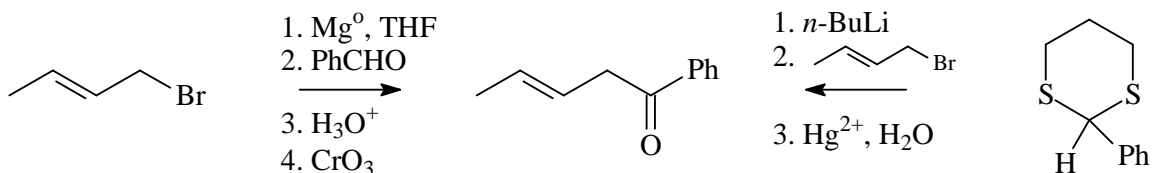
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009

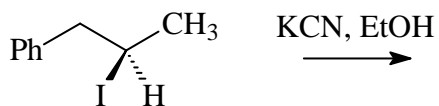
3ª. QUESTÃO:

Item A: Dois métodos são mostrados abaixo para a preparação da mesma molécula.

Um é superior ao outro, uma vez que leva a uma menor obtenção de sub-produtos isoméricos. Qual é esse método? Justifique sua resposta.



item B: Qual o produto majoritário formado na reação abaixo? Proponha o mecanismo completo para sua obtenção.



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

**BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA**

**1ª. QUESTÃO:**

- a) aplicando a teoria de orbitais moleculares, compare as espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$  e  $N_2^-$  no que diz respeito à ordem de ligação, força de ligação, comprimento da ligação e caráter magnético. Coloque as espécies em ordem crescente de estabilidade, e justifique sua seqüência. Represente o diagrama de orbitais moleculares destas espécies, indicando quais são os orbitais HOMO e LUMO em cada uma.
- b) aplicando a teoria de ligação de valência e a teoria de repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, represente a estrutura de Lewis, a geometria e os ângulos de ligações das seguintes moléculas:  $SF_4$ ;  $XeF_4$ ;  $PF_5$ ;  $IF_5$

**2ª. QUESTÃO:**

Sabendo-se que o complexo  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  é diamagnético e apresenta uma banda no espectro eletrônico com um máximo em 480 nm, responda:

- a) o que você espera que aconteça com esta banda de absorção com a substituição total dos ligantes por i)  $F^-$  e ii)  $CN^-$ ?
- b) sabendo que o complexo resultante do processo i) do item anterior é paramagnético e o resultante do processo ii) do item anterior é diamagnético, discuta o efeito das trocas de ligantes representadas por i) e ii) na energia de estabilização do campo ligante;
- c) represente as configurações eletrônicas (número de elétrons em orbitais  $t_{2g}$  e em orbitais  $e_g$ ) para cada um dos três complexos;
- d) dê os nomes e as respectivas fórmulas estruturais dos três complexos;

**3ª. QUESTÃO:**

- a) Utilizando o ciclo de Born-Haber, calcule a energia de rede (entalpia de rede, entalpia reticular) do sulfeto de potássio.

Dados, valores de  $\Delta H^\circ$  ( $KJ.mol^{-1}$ ):

sublimação do K(s): +89

primeira energia de ionização do K(g): +410

vaporização do S(s): +294

ganho de dois elétrons pelo S(g): -246

formação do  $K_2S(s)$  a partir de K(s) e S(s): -378

- b) Com relação a compostos predominantemente iônicos simples (tipo AB), discuta a influência do raio iônico do cátion e do ânion: i) no número de coordenação das espécies; ii) na intensidade da atração eletrostática; iii) no tipo de estrutura cristalina adotada na temperatura ambiente; iv) na solubilidade do sal em água.

**Dados:**

Números atômicos: H=1; C=6; N=7; F=9; P=15; S=16; Co=27; I=53; Xe=54

Série espectroquímica:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox^{2-} < H_2O < py < NH_3 < en < dipy < CN^-$

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

**BLOCO C – FÍSICO-QUÍMICA**

**1ª. QUESTÃO:**

1 mol de etanol líquido vaporiza na sua temperatura-padrão de ebulição a 78,2 °C. Se o calor absorvido no processo, a pressão constante, for de 43,5 kJmol<sup>-1</sup>, calcule:

- a) A variação de entalpia.
- b) A variação de energia interna.
- c) O trabalho envolvido no processo.
- d) A variação de energia livre de Gibbs.
- e) A variação de entropia.

**2ª. QUESTÃO:**

Uma determinada reação de decomposição de um fármaco segue cinética de segunda ordem. Uma concentração inicial de 0,050 molL<sup>-1</sup> reduz-se a 80% deste valor em 5 minutos. Responda os itens (a), (b) e (c):

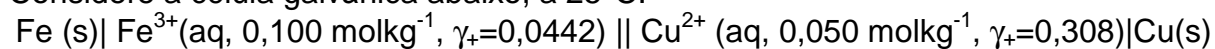
- a) Qual é a constante de velocidade da reação?
- b) Qual é a meia-vida da reação?
- c) Qual é o tempo necessário para a decomposição de 62% do fármaco?

Suponha que se acompanhou a concentração do fármaco durante sua decomposição total. De acordo com o método integral gráfico, responda os itens (d) e (e):

- d) Que gráfico deve ser feito para confirmar que a reação é de segunda ordem?
- e) Como se obtém a constante de velocidade da reação?

**3ª. QUESTÃO:**

Considere a célula galvânica abaixo, a 25°C:



Pede-se:

- a) Escreva a reação global da célula.
- b) Calcule o potencial padrão da célula.
- c) Calcule a energia livre de Gibbs padrão da reação da célula.
- d) Calcule o potencial da célula.
- e) Calcule a constante de equilíbrio da reação da célula.

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

**Dados e formulário:**

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,206 \times 10^{-2} \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 62,364 \text{ mmHg L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} \equiv \text{equivalente a } 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760,00 \text{ mmHg}$$

$$F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ Pa.m}^3$$

$$H = U + pV \quad G = H - TS$$

$$\Delta U = q + w \quad w = -p_{\text{ext}}\Delta V$$

$$\Delta G^\circ = -vFE^\circ \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Para reações do tipo:  $A \rightarrow P$

Ordem	Lei de velocidade integrada
0	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

Potenciais padrão de redução, em solução aquosa a 25°C

Semi-reações	$E^\circ / V$
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3e \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	- 0,037
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,342

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009**

**BLOCO D – QUÍMICA ANALÍTICA**

**1ª. QUESTÃO:**

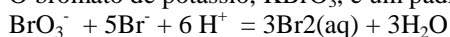
O ingrediente ativo no Antabuse, uma droga usada no tratamento de alcoolismo crônico, é o dissulfeto de tetraetiluram:

(296,54 g/mol). O enxofre em 0,4329 g de amostra em uma preparação de Antabuse foi oxidado a  $\text{SO}_2$ , o qual foi absorvido em  $\text{H}_2\text{O}_2$  para gerar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O ácido foi titulado com 22,13 mL de  $\text{NaOH}$   $0,03736 \text{ mol L}^{-1}$ .

- a) Determinar a quantidade de matéria de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado
- b) Determinar a quantidade de matéria de Antabuse
- b) Calcular a porcentagem do ingrediente ativo na preparação da amostra.

**2ª. QUESTÃO:**

O bromato de potássio,  $\text{KBrO}_3$ , é um padrão primário usado para produção de  $\text{Br}_2$  em meio ácido:



O  $\text{Br}_2$  é muito utilizado para analisar vários compostos orgânicos insaturados. Uma amostra contendo  $\text{Al}^{3+}$  foi analisada da seguinte maneira: a amostra de concentração desconhecida foi tratada com 8(hidroxiquinolina) em pH 5 para precipitar oxinato de alumínio,  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ . O precipitado foi lavado dissolvido em  $\text{HCl}$  a quente contendo excesso de  $\text{KBr}$  e tratado com 25,00 mL de solução de  $\text{KBrO}_3$ ,  $0,02000 \text{ mol L}^{-1}$ .

O excesso de  $\text{Br}_2$  foi reduzido com  $\text{KI}$ , formando  $\text{I}_3^-$ . O  $\text{I}_3^-$  consumiu 8,83 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,0113 \text{ mol L}^{-1}$  para atingir o ponto final, usando goma de amido como indicador.

- a) Quantos miligramas de  $\text{Al}$  existem na amostra

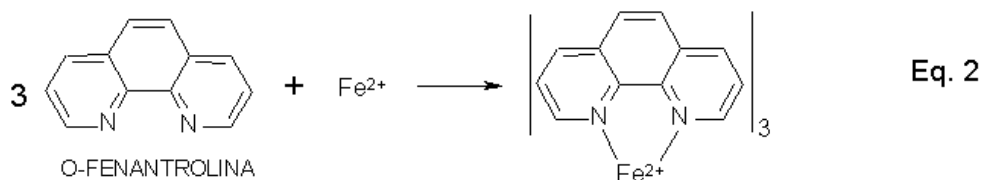
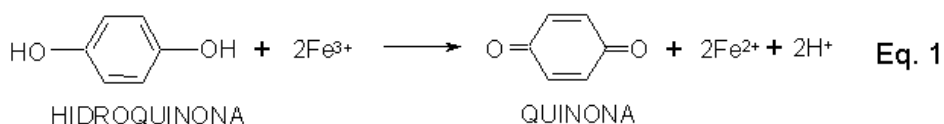


## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

### Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2009

#### 3ª. QUESTÃO:

O ferro (II) forma complexo colorido com o-fenantrolina. O complexo apresenta um máximo de absorvância em 508 nm. Quatro Soluções padrão de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas adicionado-se citrato de sódio para atingir pH 3,5 e solução de hidroquinona para redução do Fe(III), a transmitância foi medida em 508 nm descontando-se a transmitância do branco e os valores são apresentados na tabela abaixo. Uma amostra de um comprimido de sulfato ferroso foi dissolvido com  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  sob aquecimento e transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 1000,0 mL completando-se o volume com água destilada. A uma alíquota 10,0 mL desta solução amostra adicionou-se o volume requerido de citrato de sódio para atingir pH 3,5; 2 mL de hidroquinona e 3 mL de solução de o-fenantrolina e o volume completado para 100,00 mL. As soluções foram deixadas em repouso durante 10 min e a transmitância foi medida da mesma forma que para as soluções padrão.



	$[\text{Fe}^{2+}]$ $\text{mgL}^{-1}$	$[\text{Fe}^{2+}]$ $\text{mol L}^{-1}$	% Transmitância 508 nm	Absorbância
Solução padrão 1	4,0	$7,16 \times 10^{-5}$	17,8	
Solução padrão 2	2,0	$3,58 \times 10^{-5}$	42,3	
Solução padrão 3	0,8	$1,43 \times 10^{-5}$	71,5	
Solução padrão 4	0,4	$7,16 \times 10^{-6}$	81,3	
Amostra			36,5	

- Completar a tabela acima com os valores de absorvância para as soluções padrão e para amostra
- Calcular a absorvidade molar do composto colorido
- Calcular a concentração de Fe(II) na solução diluída
- Calcular a concentração de ferro presente na solução concentrada;