



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 2010**

02 de agosto de 2010

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, química analítica e físico-química. Cada bloco é composto por 3 (três) questões. O candidato deverá escolher apenas 2 (duas) de cada bloco para responder.
- Anote claramente as questões que você escolheu.
- No caso de responder a todas as questões, serão corrigidas apenas as 2 (duas) primeiras questões de cada bloco.
- Responda cada bloco em folhas de respostas separadas.
- As questões podem ser resolvidas a lápis ou a caneta, a critério do candidato.

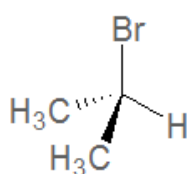
Candidato: _____ n° de inscrição: _____

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

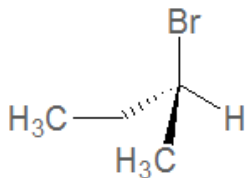
BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA

1ª. QUESTÃO:

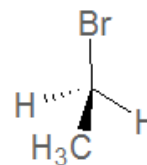
Dos compostos dados a seguir, apenas um deles tem atividade ótica. Identifique este isômero e dê o nome dele.



(a)



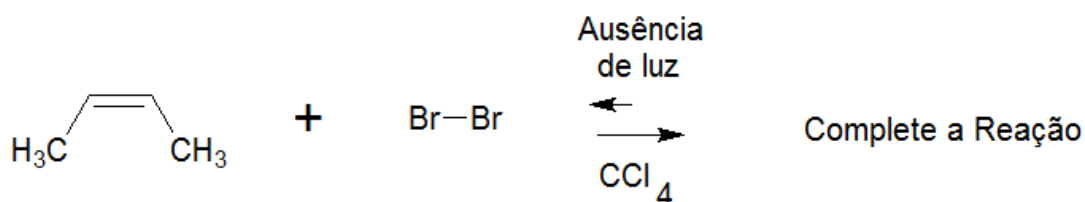
(b)



(c)

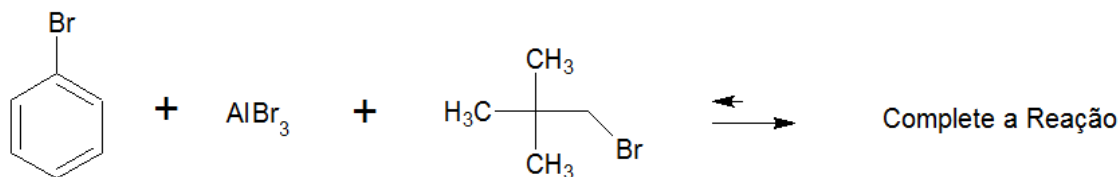
2ª. QUESTÃO:

Dada a reação a seguir complete e mostre o mecanismo.



3ª. QUESTÃO:

Complete a reação a seguir. Explique o motivo pelo qual o grupo de entrada se posicionará onde você determinou (em relação ao brometo no anel aromático) e finalmente mostre apenas detalhes do mecanismo de rearranjo do 1-bromo-2,2-dimetil-propano.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA

1ª. QUESTÃO:

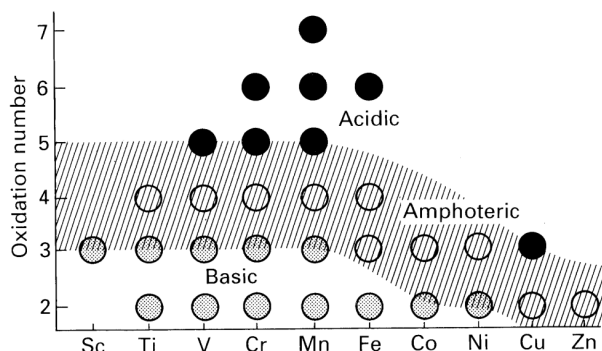
O ciclo de Born-Haber permite calcular a energia de rede (U_0) de um composto iônico a partir de entalpias tabeladas. Construa um ciclo de Born-Haber para o CaF_2 e descreva quais valores tabelados de entalpia são necessários ter em mãos para se calcular U_0 .

2ª. QUESTÃO:

- a) Construa um diagrama de orbitais moleculares para a molécula de NO, indicando as simetrias dos orbitais (σ , π). Calcule a ordem de ligação e diga se a molécula é paramagnética ou diamagnética. N ($Z=7$), O ($Z=8$).
- b) Considere os dois íons complexos: 1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e 2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
Construa diagramas de campo cristalino dos orbitais d para os dois íons complexos. Qual tipo de configuração (spin alto ou baixo) os íons irão adotar? Por quê? Indique com base na configuração eletrônica o caráter paramagnético ou diamagnético esperado para os dois íons. Fe: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$; Ni: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

3ª. QUESTÃO:

Na figura a seguir são ilustradas as propriedades ácidas, básicas ou anfóteras de íons de metais de transição em função do seu NOX. Explique por que os íons da direita da tabela periódica tendem a ser mais ácidos que os da esquerda? Por que a acidez de um íon aumenta quando este possui um NOX mais elevado?



DADOS COMPLEMENTARES

Série espectroquímica:

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{phen} > \text{NO}_2^-, \text{en} > \text{py}, \text{NH}_3 > \underline{\text{NCS}^-} > \text{H}_2\text{O} > \text{O}^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{S}^{2-} > \underline{\text{SCN}^-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

BLOCO C – QUÍMICA ANALÍTICA

1ª. QUESTÃO:

Durante a análise do teor de ferro em um produto farmacêutico duas etapas foram realizadas. ($\text{Fe} = 56 \text{ g mol}^{-1}$)

Etapa 1 (Determinação de Fe^{3+}): Dissolveu-se 5,000 g da amostra em 90 mL de água e 10 mL de HCl concentrado. Posteriormente adicionou-se 3 g de KI. Agitou-se a solução, que foi deixada em repouso por 10 minutos em ambiente escuro. A solução foi titulada com 12,35 mL de solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1005 \text{ mol L}^{-1}$ na presença da solução 1% (m/m) de amido (indicador).

Etapa 2 (Determinação de Ferro Total): Dissolveu-se 1,234 g da amostra em 75 mL de água e 15 mL de HCl concentrado. A solução foi aquecida à ebulição com posterior adição de uma solução SnCl_2 15% (m/v), cujo excesso foi eliminado pela adição de uma solução de HgCl_2 5% (m/v). A solução foi titulada com 24,60 mL de uma solução padrão de KMnO_4 $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração rósea.

- a. Escreva as reações óxido-redução envolvidas durante as determinações descritas.
- b. Calcule a concentração de Fe(II) e Fe (III) em % (m/m) no produto farmacêutico analisado.

2ª. QUESTÃO:

Considere uma mistura de dois sólidos $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MM 244,26 g/mol) e KCl (MM 74,551 g/mol), numa proporção desconhecida. Quando a amostra desconhecida é aquecida a 160°C por 1 h, a água de cristalização é expulsa. Uma amostra pesando originalmente 1,7839 g pesou 1,5623 g após o aquecimento. Calcule a porcentagem dos dois sais na amostra original.

3ª. QUESTÃO:

Um indicador ácido-base (HIn) foi estudado via espectrofotometria UV-Vis. Para tal, uma solução aquosa diluída do indicador na concentração $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ foi adicionada a uma solução de NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L separadamente. As medidas foram realizadas em comprimentos de onda de 485 e 625 nm em cubetas de 1,00 cm.

NaOH 0,1 mol/L	$A_{485} = 0,052$	$A_{625} = 0,823$
HCl 0,1 mol/L	$A_{485} = 0,454$	$A_{625} = 0,176$

- a. Calcule as absorvidades molares para In^- e HIn nos comprimentos de onda de máxima absorção.
- b. Calcule a K_a do indicador se uma solução tampão de pH 5,00 contendo uma pequena quantidade do indicador apresenta absorvância de 0,472 em 485 nm e 0,351 em 625 nm (cubeta de 1,00 cm)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

Tabela de Potenciais Padrão de Redução a 25°C

Semi-reação	E° (volts)	Semi-reação	E° (volts)
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq.)$	3,06	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,521
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0,49
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,842	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,337
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,26
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução perclórica - 1 mol L ⁻¹)	1,70	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$	0,2222
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1,70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0,20
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,685	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução nítrica - 1 mol L ⁻¹)	1,61	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0,14
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1,52	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Br^-$	0,07
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,51	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,49	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1,47	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	-0,126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^0$	-0,136
$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1,45	$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + I^-$	-0,15
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45	$CuI + e^- \rightleftharpoons Cu^0 + I^-$	-0,19
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução sulfúrica - 1 mol L ⁻¹)	1,44	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	-0,250
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,44	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,26
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,3595	$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2Cl^-$	-0,268
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co^0$	-0,277
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução clorídrica - 1 mol L ⁻¹)	1,28	$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2Br^-$	-0,280
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23	$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2I^-$	-0,37
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,195	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd^0$	-0,403
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,19	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Br_2(líqu.) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0,440
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	1,00	$2CO_2(gas) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq.)$	-0,49
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0,99	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,51
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0,61
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94	$HgS + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0 + S^{2-}$	-0,70
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920	$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag^0 + S^{2-}$	-0,71
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0,89	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$	-0,74
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,87	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0,763
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$	0,86	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,12
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0$	0,854	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^0$	-1,18
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0,80	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0 + 4OH^-$	-1,22
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,7991	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^0$	-1,66
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg^0$	0,789	$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2,25
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771	$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al^0 + 4OH^-$	-2,35
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0,76	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,37
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	-2,714
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,61	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca^0$	-2,87
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,60	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr^0$	-2,89
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba^0$	-2,90
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,5355	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K^0$	-2,925
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	-3,045

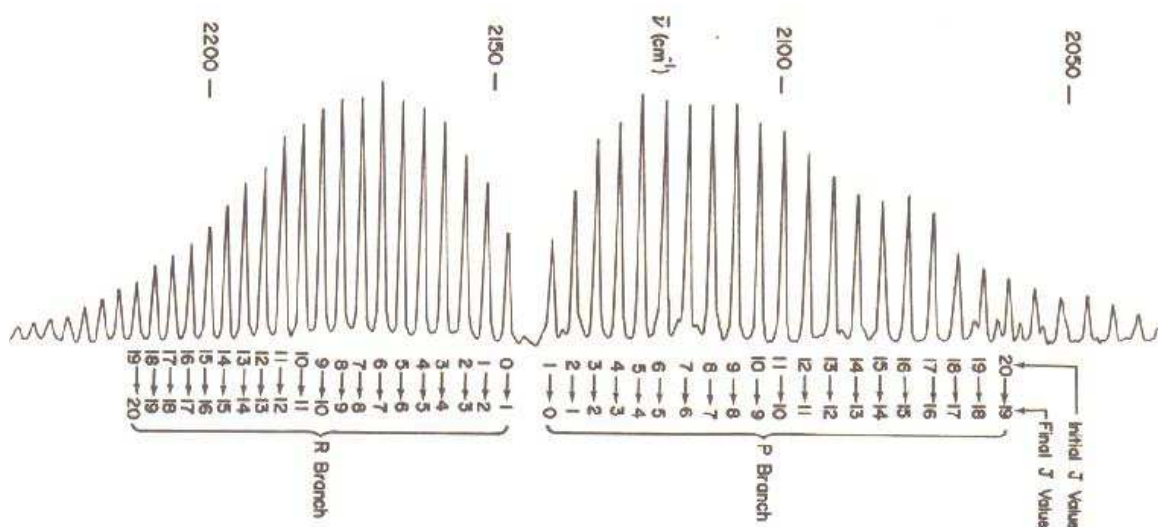
BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA

1ª. QUESTÃO:

- a) Imagine uma pilha eletroquímica composta pelos pares $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ (cujo potencial padrão é $\epsilon^\ominus = +1,36 \text{ V}$) e $\text{Mn}^{++} / \text{Mn}^0$. Responda as questões abaixo:
- Escreva as meias reações de cada eletrodo.
 - Escreva a reação global que ocorre na pilha.
 - Quantos elétrons estão sendo transferidos ?
 - A partir do potencial padrão $\epsilon^\ominus = 2,54 \text{ V}$ desta pilha, obtenha o potencial padrão do par $\text{Mn}^{++} / \text{Mn}^0$.
 - Qual é a energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^\ominus$) fornecida por esta pilha em condições padrão ?
 - O que acontece se o sentido das reações for escolhido diferente ?
- b) Considere as quatro equações dos potenciais termodinâmicos de Maxwell.
- Escreva a primeira equação. Que leis ela combina ?
 - Escreva a segunda equação a partir da definição da função entalpia.
 - Escreva a quarta equação a partir da definição da função energia livre de Gibbs. Qual é o significado geralmente associado com esta quantidade ?
 - Todas as quantidades examinadas são funções matemáticas bem comportadas. Que classe de funções é essa ? Que teorema elas respeitam ?.

2ª. QUESTÃO:

O espectro de microondas do monóxido de carbono (CO) mostrado abaixo consiste de uma série de linhas separadas por $3,8604 \text{ cm}^{-1}$.



Baseado nas informações acima e no espectro dado, e considerando apenas os isótopos mais comuns (^{12}C e ^{16}O), responda as seguintes questões:

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

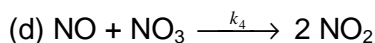
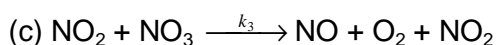
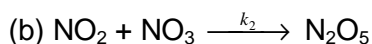
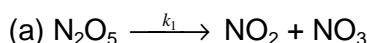
- a) Qual é a massa reduzida deste sistema em unidades de massa atômica ?
- b) Qual é a massa reduzida deste sistema em kg ?
- c) Qual é o valor médio da constante rotacional (B) em cm^{-1} ?
- d) Qual é o valor médio da constante rotacional (B) em J ?
- e) Calcule a distância internuclear de equilíbrio da molécula em Å.
- f) Dê uma estimativa para a linha zero deste espectro.
- g) Por que o ramo Q não aparece no espectro ?

3ª. QUESTÃO:

a) Em um calorímetro de capacidade $28,3 \text{ cal.K}^{-1}$, foram misturados 100 mL de uma solução $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ de um reagente A com 100 mL de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de um reagente B. Durante o experimento, a temperatura se elevou de 20°C para 26°C . Sabendo-se que o calor específico da solução resultante é dada $C_p = 0,98 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e sua densidade é $1,05 \text{ g.mL}^{-1}$, determine:

- a) calcule a evolução de calor neste experimento
- b) determine a entalpia molar da reação $A + B \rightarrow \text{produtos}$.
- c) Assumindo que todos os dados são fornecidos até os últimos algarismos significativos, qual é a maior fonte de erro neste experimento: o calorímetro, as concentrações, o termômetro ou a proveta ?

b) Foi determinado experimentalmente que a decomposição de N_2O_5 segue uma lei de taxa de primeira ordem. No entanto, foi encontrado que NO_3 e NO são intermediários da reação. Examine o mecanismo proposto abaixo usando a aproximação do estado estacionário:



- a) Qual é a expressão da taxa para o NO_3 ?
- b) Qual é a expressão da taxa para o NO ?
- c) Aplique a condição de estado estacionário ao intermediário NO_3 . Qual é a concentração de NO_3 ?
- d) Qual é a expressão da taxa do consumo de N_2O_5 ?
- e) A lei de taxa encontrada concorda com o mecanismo proposto ?

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Segundo semestre de 2010

Constante dos gases:

$$R = 0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8,31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Constante de Faraday: $\mathcal{F} = 23060 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{V}^{-1} = 96485 \text{ J.mol}^{-1}.\text{V}^{-1} = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

Número de Avogadro: $N_{\text{Av.}} = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck: $h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ $\eta = h / 2\pi = 1,05457 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Formulário: $pV = nRT$ $n = \frac{m}{M}$ $Q = (C_{\text{cal.}} + \rho_{\text{sol.}} \bar{C}_{\text{sol.}} V_{\text{sol.}}) \cdot \Delta\theta$

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\Delta_r S}{nF} \quad \Delta_r G = -n \mathcal{F} \varepsilon \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad B = \frac{\eta^2}{2I} = \frac{\eta^2}{2\mu R^2}$$

Algumas conversões: Temperatura: $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Massa: $1 \text{ u.m.a.} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g}$

Energia: $1 \text{ cm}^{-1} = 1,9864 \times 10^{-23} \text{ J}$

Comprimento: $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^{10} \text{ \AA}$