



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: 2º semestre de 2015**

Curitiba, 20 de julho de 2015

**INSTRUÇÕES:**

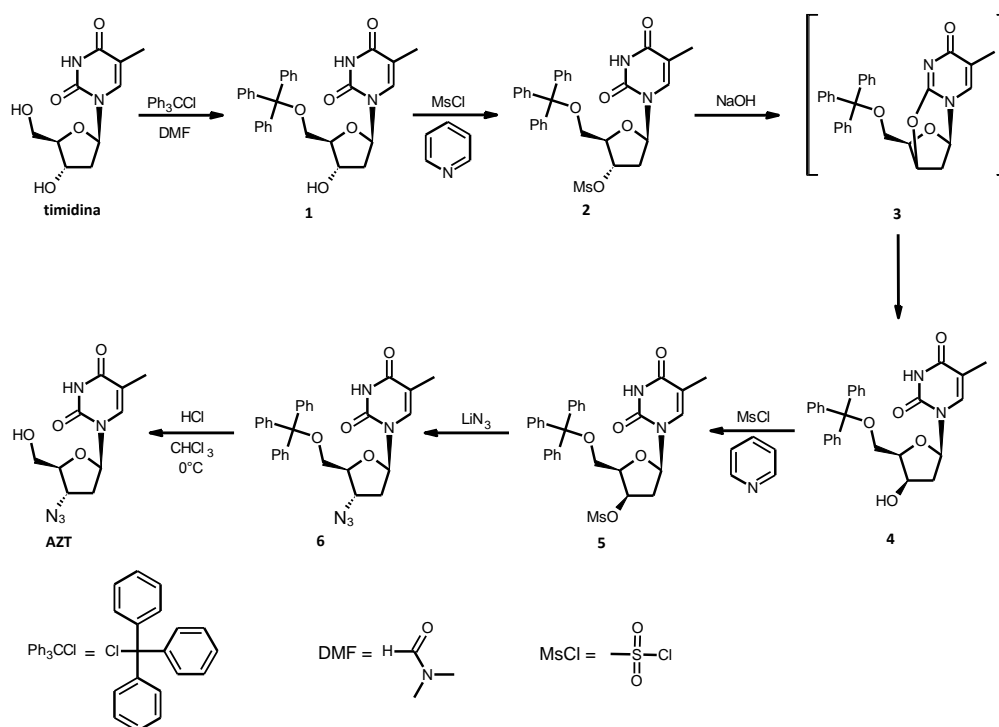
- Coloque o seu **nome completo** em todas as folhas de respostas.
- A prova terá duração máxima de 04 (quatro) horas.
- A prova contém 04 (quatro) blocos de questões referentes às áreas de Química Orgânica, Química Inorgânica, Química Analítica e Físico-Química.
- Cada bloco é composto por 03 (três) questões. Escolha apenas 02 (duas) questões de cada bloco para serem corrigidas e identifique-as claramente.
- Caso você responda a todas as questões de um bloco, serão corrigidas apenas as 02 (duas) primeiras.
- Responda cada bloco em folhas de respostas separadas.
- As provas podem ser resolvidas a lápis, desde que a resposta esteja perfeitamente legível.
- Procure organizar os seus resultados, particularmente no que diz respeito aos cálculos, para facilitar a correção.

Candidato: \_\_\_\_\_

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014**

**BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA**

**1ª QUESTÃO:** O AZT (3'-azido-2',3'-didesoxitimidina) foi sintetizado em 1964 por Horwitz e colaboradores, utilizando a rota descrita a seguir:

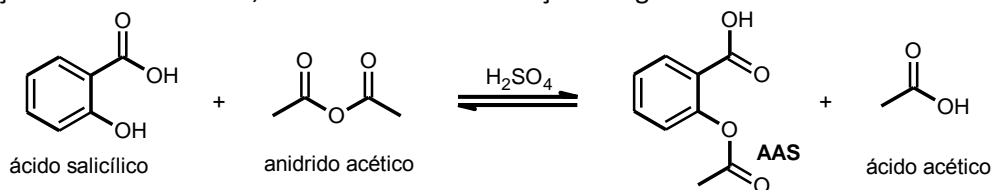


- A primeira etapa desta síntese é uma reação de proteção seletiva da hidroxila primária da timidina, utilizando o reagente cloreto de trifetilmetila. Explique porque a hidroxila secundária da timidina não participou desta reação.
- A substância **2** foi obtida a partir da reação da hidroxila secundária da substância **1** com o cloreto de metanosulfonila, comumente conhecido como cloreto de mesila (MsCl). Qual a função da piridina nesta etapa da reação?
- O tratamento da substância **2** com base resultou nos intermediários **3** e **4**. Explique a acidez do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio na substância **2**.
- O tratamento da substância **4** com cloreto de mesila resultou na substância **5**. Qual espécie age como nucleófilo nesta etapa da reação?
- Indique a configuração absoluta indicada (*R* ou *S*) de todos os carbonos estereogênicos presentes no fármaco AZT.

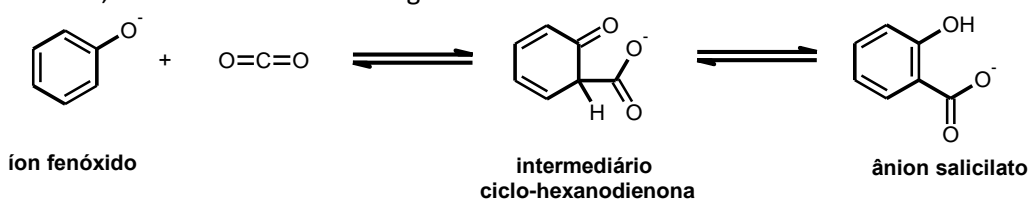
## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

### Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014

**2ª QUESTÃO:** O ácido acetilsalicílico (**AAS**) é um fármaco que pode ser sintetizado a partir da acetilação do ácido salicílico, conforme mostra a reação a seguir.

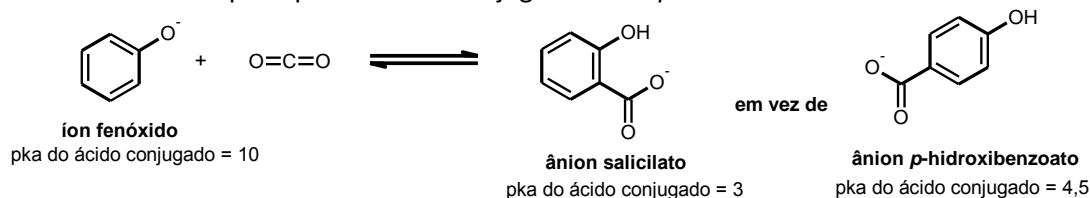


O composto-chave para síntese do **AAS** é o ácido salicílico, o qual é obtido por meio da síntese de Kolbe-Schmitt, conforme mostrado a seguir.



Responda às seguintes questões:

- Na síntese do **AAS**, o  $H_2SO_4$  atua como reagente ou como catalisador? Justifique sua resposta.
- A síntese do **AAS** poderia ser conduzida utilizando-se ácido acético no lugar de anidrido acético. Explique a razão da preferência pelo uso do anidrido acético.
- Explique porque o substituinte oxianion (ion fenóxido) ativa fortemente o anel aromático a um ataque eletrofílico.
- A síntese de Kolbe-Schmitt é um processo de equilíbrio governado pelo controle termodinâmico. A posição de equilíbrio favorece a formação da base mais fraca, conforme mostra o esquema abaixo. Explique porque o pKa do ácido conjugado do ânion salicilato é menor que o pKa do ácido conjugado ânion *p*-hidroxibenzoato.

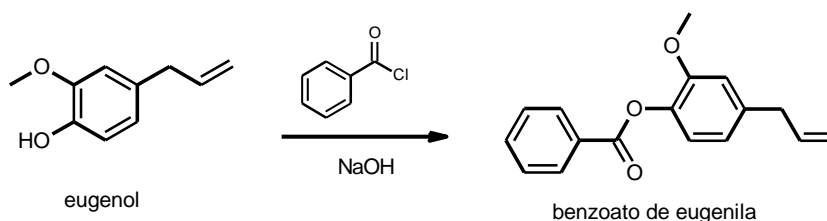


- Explique porque a posição *meta* (ion fenóxido) não é atacada pelo eletrófilo.

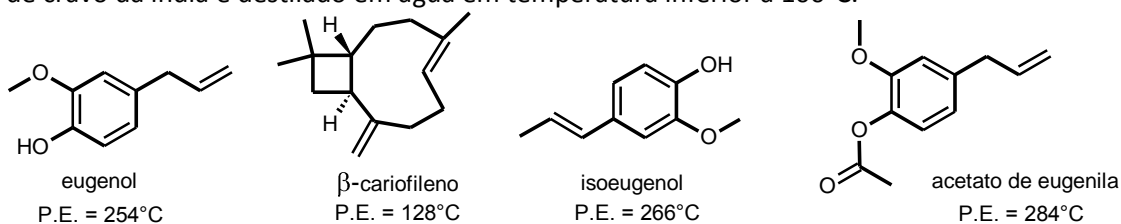
## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

### Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014

**3ª QUESTÃO:** O principal componente do óleo de cravo da Índia é o eugenol. Este pode ser extraído por arraste a vapor, que consiste na destilação de misturas imiscíveis de compostos orgânicos e água (vapor). Devido à dificuldade experimental em se determinar as propriedades físicas do eugenol, é comum a sua conversão em um derivado, como o benzoato de eugenila, conforme mostra a reação química a seguir.



- A solubilidade do eugenol em água, a 25°C, é de 2,46 g L<sup>-1</sup>. Que tipo de interações intermoleculares são observadas entre o eugenol e a água? Explique a razão da baixa solubilidade do eugenol em água.
- Equacione a reação química entre o eugenol e o hidróxido de sódio. Justifique.
- Com exceção de misturas azeotrópicas, as misturas de líquidos miscíveis têm ponto de ebulição intermediário entre os pontos de ebulição dos componentes puros. Além do eugenol, outros componentes estão presentes no óleo de cravo da Índia e, alguns destes, com o seu respectivo ponto de ebulição, são mostrados a seguir. Explique porque o óleo de cravo da Índia é destilado em água em temperatura inferior a 100°C.



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014**

**BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA**

**1ª QUESTÃO:** O oxigênio molecular é uma molécula diatômica paramagnética no estado fundamental. Na presença de corantes orgânicos e radiação eletromagnética forma-se oxigênio em estado excitado ( $O_2^*$ ), o qual é diamagnético no seu estado excitado de mais baixa energia.

- a) Construa um diagrama de orbitais moleculares para o  $O_2^*$ .
- b) Qual é multiplicidade de spin ( $2S+1$ ) de  $O_2^*$ ?
- c) Qual é a simetria do orbital ocupado de mais alta energia na molécula  $O_2^*$ ?

**2ª QUESTÃO:** Em solução aquosa, os cátions  $Mn^{2+}$  (Grupo 7),  $Fe^{2+}$  (Grupo 8),  $Co^{2+}$  (Grupo 9) e  $Ni^{2+}$  (Grupo 10), provenientes de sais nitratos, sulfatos e percloratos, são constituídos por aquocomplexos. Aquocomplexos são íons octaédricos contendo somente água como ligante, que exerce campo fraco nesses cátions.

- a) Calcule a energia de estabilização de campo ligante (em  $\Delta_o$  ou  $Dq$ ) desses quatro íons nos seus aquocomplexos.
- b) Ordene (do menor para o maior) esses cátions em relação ao raio iônico (cristalino).
- c) Ordene (do menor para o maior) esses cátions em relação à acidez em solução aquosa.

**3ª QUESTÃO:** As 5 primeiras energias de ionização do boro estão mostradas na tabela a seguir.

1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	
0,81	2,43	3,67	25,03	32,83	$MJ mol^{-1}$

A que grupo pertence o elemento que possui as energias de ionização mostradas na próxima tabela. Por que?

1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	
1,4	2,86	4,58	7,47	9,44	53,27	$MJ mol^{-1}$

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014**

**BLOCO C – QUÍMICA ANALÍTICA**

**1ª QUESTÃO:** O sal *tris*(hidroximetil)aminometano [(HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>], conhecido como TRIS (121 g mol<sup>-1</sup>), é uma base fraca frequentemente utilizada como tampão em sistemas bioquímicos. O pK<sub>a</sub> do ácido correspondente é 8,08, que é próximo ao pH de tampões fisiológicos, tornando o sal um tampão com boa capacidade tamponante, sob estas condições. Que massa de TRIS precisa ser pesada e misturada a 100 mL de solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> de HCl para se preparar 1,0 L de solução tampão com pH 7,40?

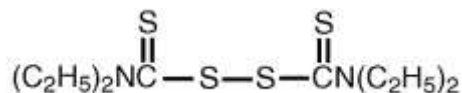
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

**2ª QUESTÃO:** Uma alíquota de 25,0 mL de uma solução 0,100 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> é misturada com 35,0 mL de uma solução 0,0500 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

- a) Calcule as concentrações de todas as espécies iônicas presentes na solução no equilíbrio;
- b) A precipitação da prata será quantitativa (>99,9%)?

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$$

**3ª QUESTÃO:** A antabuse, uma droga utilizada no tratamento do alcoolismo crônico, tem como princípio ativo o dissulfeto de tetraetilurama (296,54 g mol<sup>-1</sup>).

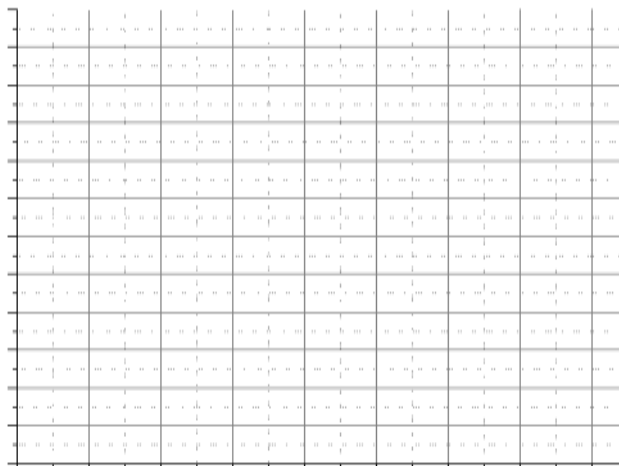


O enxofre presente em 0,4329 g de amostra em uma preparação de Antabuse foi oxidado a SO<sub>2</sub>, que foi absorvido em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para gerar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O ácido sulfúrico foi então titulado com 22,13 mL de NaOH 0,03736 mol L<sup>-1</sup>. Calcule a porcentagem (m/m) do ingrediente ativo na preparação.

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014**

**BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA**

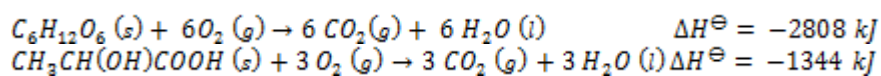
**1ª QUESTÃO:** A cinética farmacológica é o estudo da velocidade de absorção e eliminação de fármacos pelos organismos. Neste estudo, o plasma sanguíneo foi analisado para verificar o fármaco restante, ou seja, não eliminado do organismo, e os dados são mostrados na tabela abaixo. Na Tabela, **C** é a concentração do fármaco medida em um tempo **t** depois da injeção, a uma temperatura de 310 K (temperatura do corpo humano).



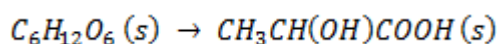
<b>t (min)</b>	30	60	120	150	240	360	480
<b>C (ng mL<sup>-1</sup>)</b>	699	622	413	292	152	60	24

- Determine a ordem reacional, justificando sua resposta.
- Qual a constante de velocidade da reação e qual o tempo de meia-vida de eliminação do medicamento em questão?

**2ª QUESTÃO:** Dadas as equações termoquímicas para combustão da glicose e do ácido láctico:



- Calcule a entalpia-padrão para o processo de glicólise anaeróbica:

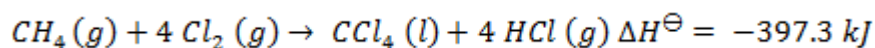


- Existe alguma vantagem, do ponto de vista energético, entre a oxidação completa da glicose na presença de oxigênio e a glicólise anaeróbica? Explique sua resposta.

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2014**

**3ª QUESTÃO:** O metano reage com gás cloro e produz o tetracloreto de carbono e ácido clorídrico gasoso, conforme reação abaixo:



	CH <sub>4</sub> (g)	CCl <sub>4</sub> (g)	HCl (g)
$S^\ominus / J.mol^{-1}K^{-1}$	186,2	309,7	186,9

- Se a  $\Delta S^\ominus$  para a reação acima é de 425.1 J/K, calcule  $S^\ominus$  para o gás cloro.
- Explique se a reação ou processo é sempre espontâneo, nunca espontâneo ou espontâneo apenas a baixa ou altas temperaturas.
- Calcule a variação da energia livre para a reação a 25°C.
- Calcule a constante de equilíbrio para a reação (K) a 25°C e 175°C, e explique as diferenças entre as constantes de equilíbrio entre as duas temperaturas.

**Formulário e demais informações:**

Ordem	Lei de velocidade	Lei de velocidade integrada
Zero	$velocidade = k[A]^0$	$[A]_t = [A]_0 - kt$
Primeira	$velocidade = k[A]$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$
Segunda	$velocidade = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

Onde  $[A]_t$  é a concentração do reagente A no tempo "t",  $[A]_0$  é a concentração do reagente A no início da reação, "k" é a constante de velocidade e "t" é o tempo.

$$\Delta H^\ominus = \sum n H^\ominus (\text{Produtos}) - \sum n H^\ominus (\text{Reagentes})$$

$$\Delta S^\ominus = \sum n S^\ominus (\text{Produtos}) - \sum n S^\ominus (\text{Reagentes})$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$