



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

PROVA DE INGRESSO NO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA

PROCESSO DE SELEÇÃO: Primeiro semestre de 2016

15 de fevereiro de 2016

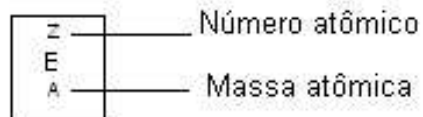
INFORMAÇÕES:

- 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 questões 1 e 2 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: _____

Tabela Periódica dos Elementos

1 1A																	18 O
1 H 1,0	2 2A											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															

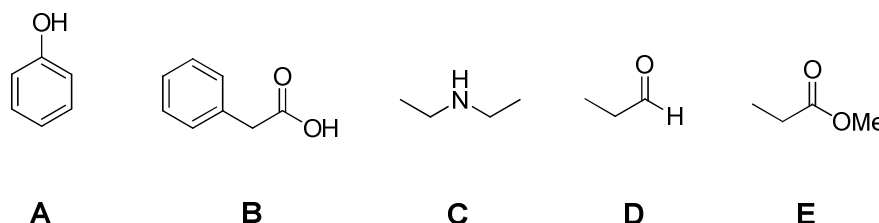


58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA

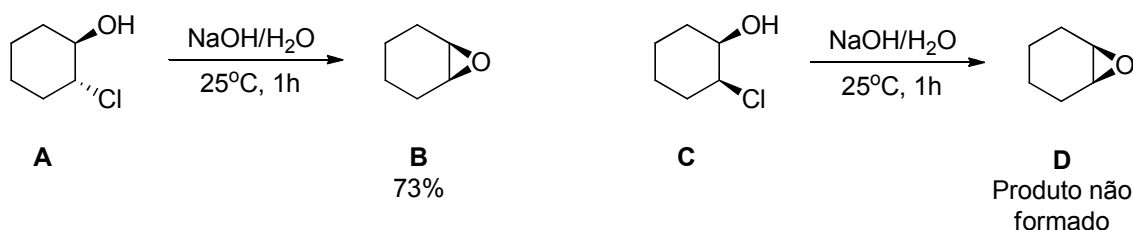
OBSERVAÇÃO: Cada item de cada uma das questões escolhidas valerá 1,25 pontos.

Questão 1) Considerando os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**, responda as questões abaixo.



- Ordene de forma crescente frente à acidez de Brønsted-Lowry os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**.
- Através de uma equação química, apresente o equilíbrio ácido-base entre a amina **C** e o ácido carboxílico **B** em meio aquoso. O equilíbrio desta reação estará deslocado no sentido do produto ou dos reagentes? Justifique sua resposta.
- Uma das propriedades fundamentais dos fenóis é a sua acidez. Explique o aumento da acidez de Brønsted-Lowry do fenol **A** ($pK_a = 10$ em H_2O) se comparado ao metanol ($pK_a = 15,3$ em H_2O).
- Em cada um dos compostos **D** e **E**, indique onde se encontra o sítio ácido de Brønsted-Lowry. Justifique sua resposta.

Questão 2) Epóxidos podem ser produzidos a partir de moléculas contendo uma hidroxila vicinal a um grupo de saída, utilizando um meio básico. Observa-se que o *trans*-2-clorocicloexanol (**A**) produz o respectivo epóxido (**B**) em altos rendimentos, enquanto o *cis*-2-clorocicloexanol (**C**) não forma o epóxido esperado, conforme as equações abaixo.



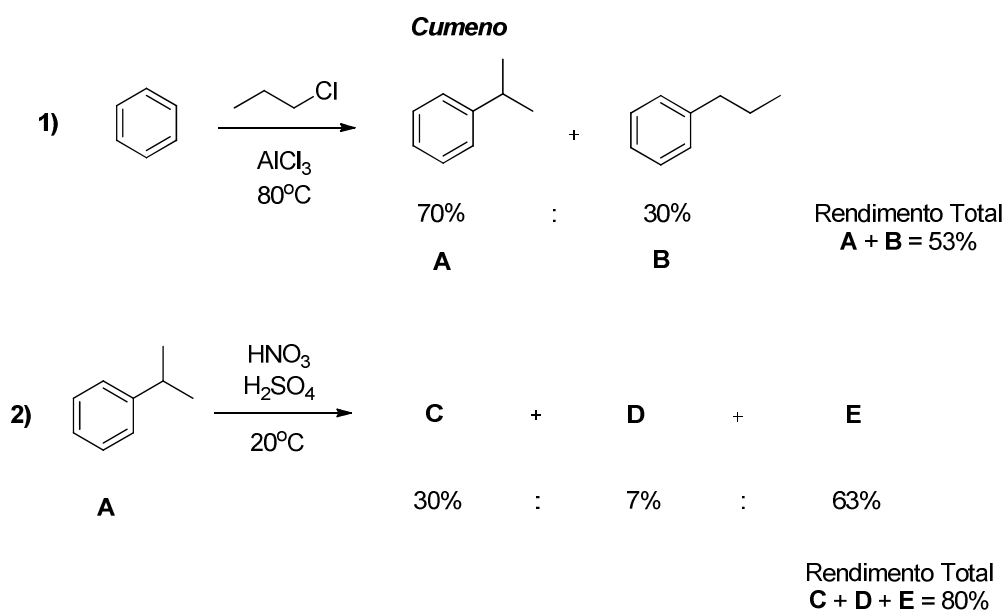
Neste sentido, responda:

- Quais são as conformações preferenciais para os compostos **A** e **C**? Para cada molécula (**A** e **C**), justifique qual a conformação de menor energia.
- Qual o tipo de reação de substituição está ocorrendo na formação do epóxido **B** a partir de **A**? Esta reação é estereoespecífica ou estereosseletiva? Demonstre o estado de transição para esta transformação e justifique suas respostas.
- Por que o composto **C** não forma o epóxido **D** sob as mesmas condições reacionais?
- Caso você não tivesse no laboratório bases hidróxido, qual outra base você escolheria para substituir este reagente? Explique sua resposta.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

Questão 3) A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos foi descoberta em 1877 pelo químico francês Charles Friedel em conjunto com o químico estadunidense James Crafts. Até os dias atuais, este método possui grande importância para formação de ligações C-C com anéis aromáticos.

Uma forma simples para a preparação do cumeno utiliza o benzeno e cloreto de *n*-propila sob elevadas temperaturas, conforme a equação **1** abaixo. Após isolamento, o cumeno foi submetido a uma nitração, para produzir a mistura de regioisômeros **C**, **D** e **E** em frações apresentadas na equação **2**.



Mediante estas considerações, responda:

- Na equação **1**, justifique a formação preferencial do produto **A**. Qual a função do AlCl_3 ?
- Um procedimento industrial para a preparação do cumeno envolve a alquilação do benzeno com pressões moderadas de propeno (6,9 atm) em H_2SO_4 concentrado. Qual o intermediário formado na reação entre o propeno e H_2SO_4 ?
- Apresente a estrutura dos produtos **C**, **D** e **E** na equação **2**, justificando a formação preferencial dos produtos **C** e **E**.
- Considerando a razão de produtos **C**:**E**, discuta os efeitos que levam a formação preferencial do produto **E**.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA

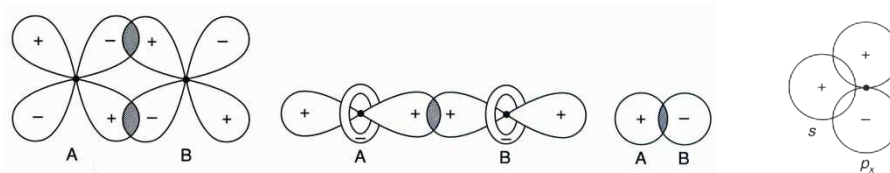
1ª QUESTÃO: Responda às perguntas abaixo:

- (a) O comprimento da ligação C-O na molécula do etanol (CH₃OH) é de 143 picômetros (pm). No íon carbonato (CO₃²⁻), a distância carbono-oxigênio é 129 pm e, no dióxido de carbono, 116 pm. Escreva estruturas de Lewis para estas espécies e explique as diferenças nas distâncias de ligação C-O com base na Teoria da Ligação de Valência (especifique quais são os orbitais híbridos utilizados pelo átomo de carbono em cada caso) e no conceito de ordem de ligação **(1,0 ponto)**.
- (b) A depender dos ligantes, complexos de níquel(II), d⁸, podem apresentar-se em geometria tetraédrica, octaédrica ou quadrática plana. Que fatores (espaciais ou eletrônicos) favorecem cada uma destas estruturas? Dê um exemplo de cada tipo de complexo **(1,5 pontos)**.
- (c) **(2,5 pontos)** Para cada uma das seguintes configurações eletrônicas e padrões de desdobramento de campo cristalino em complexos octaédricos:
- d⁴ campo forte
 - d⁷ campo fraco
 - d⁴ campo fraco
 - d⁷ campo forte,
- (I) escreva a configuração eletrônica esperada em termos dos conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g;
- (II) calcule a energia de estabilização de campo cristalino (em submúltiplos de Δ_o ou múltiplos do produto Dq);
- (III) liste o número de elétrons desemparelhados esperados;
- (IV) escolha um exemplo provável de cada situação acima entre as seguintes opções:
[Rh(CN)₆]⁴⁻, [Cr(OH₂)₆]²⁺, [Mn(CN)₆]³⁻, [Co(OH₂)₆]²⁺.

=====

2ª QUESTÃO:

- (a) Observe os diagramas de sobreposição de orbitais esquematizados abaixo. Use as combinações adequadas dos símbolos σ (sigma), δ (delta), π (pi), *(antiligante) e nl (não ligante) para rotular, abaixo de cada figura, os orbitais moleculares que seriam formados a partir de cada uma destas combinações **(1,0 ponto)**:



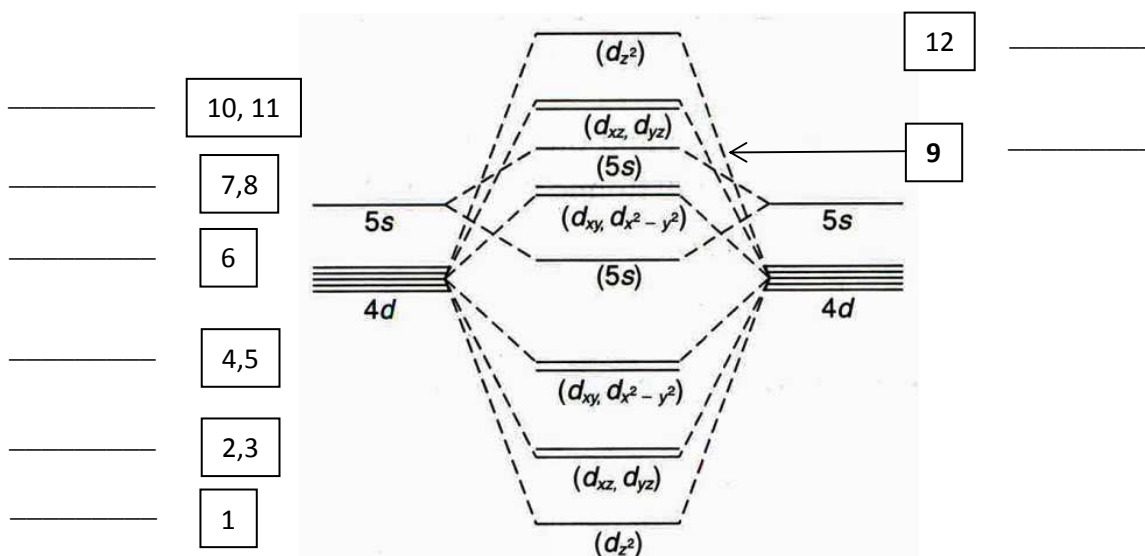
Classificação: _____

- (b) Em temperaturas altas, os elementos metálicos do bloco d, como o molibdênio, podem ser vaporizados. Nessas condições, é possível gerar uma quantidade suficiente de moléculas diatômicas desses elementos no estado gasoso.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

No diagrama abaixo são esboçadas as sobreposições dos orbitais atômicos de valência de elementos do bloco d do quinto período, como o molibdênio, para formar, por exemplo, a molécula diatômica Mo₂.



- (I) Usando o diagrama de orbitais moleculares acima, distribua os elétrons de valência da molécula de Mo₂ e prediga se ela será diamagnética ou paramagnética. Justifique. Você pode colocar os elétrons no próprio diagrama **(1,0 ponto)**.
- (II) Considerando que o eixo internuclear na molécula seja o eixo z, use as combinações adequadas dos símbolos σ (sigma), δ (delta), π (pi), *(antiligante) e nl (não ligante) para rotular os orbitais moleculares numerados de 1 a 12 no diagrama. Para isso, observe quais são os orbitais atômicos (já indicados no diagrama) cuja sobreposição dá origem a cada conjunto de orbitais moleculares. Responda isso nos traços colocados ao lado do diagrama **(2,0 pontos)**.
- (III) Identifique os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da molécula de Mo₂ **(0,5 ponto)**.
- (IV) Nos moldes da letra (a) desta questão, esboce o diagrama de sobreposição de orbitais atômicos que leva à formação do orbital molecular de número 9 no diagrama da molécula Mo₂ **(0,5 ponto)**.

3ª QUESTÃO:

Considere a acidez dos cátions Rb⁺, La³⁺ e P⁵⁺, e os dados da tabela abaixo, que não estão necessariamente em ordem:

Raios iônicos para número de coordenação igual a 6, em picômetros	52	166	117
Valores de pK _a dos íons	-33,1	8,5	14,6
pH das soluções aquosas desses íons (mesma concentração)	5,5	0	6,5

- (a) Com base nos dados acima atribua, na tabela a seguir, o raio iônico, o pK_a e o pH adequado à solução aquosa de cada um desses íons. Justifique a sua resposta **(2,0 pontos)**.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

Propriedade/Cátion	Rb⁺	La³⁺	P⁵⁺
Raio iônico			
pK _a			
pH			

- (b) Se você recebesse, no laboratório, frascos selados dos cloretos de cada um destes cátions, qual deles você relutaria mais em abrir em contato com o ar úmido de Curitiba? Justifique a sua resposta **(1,0 ponto)**.
- (c) Que fatores determinam o raio do cátion menor? Explique **(1,0 ponto)**.
- (d) Escreva a fórmula do óxido de cada um dos cátions no estado de oxidação considerado, e a equação da reação de um mol do óxido mais ácido com três mols de água **(1,0 ponto)**.

=====

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

BLOCO C – QUÍMICA ANALÍTICA

1ª. QUESTÃO: Qual das seguintes bases abaixo descritas é adequada para se preparar um tampão em pH 9,00? Justifique sua resposta **(5,00 pontos)**.

- NH ₃ (amônia)	$K_b = 1,75 \times 10^{-5}$
- C ₆ H ₅ NH ₂ (anilina)	$K_b = 3,99 \times 10^{-10}$
- H ₂ NNH ₂ (hidrazina)	$K_b = 3,0 \times 10^{-6}$
- C ₅ H ₅ N (piridina)	$K_b = 1,69 \times 10^{-9}$

2ª. QUESTÃO:

O íon Ag⁺ está sendo considerado como um reagente para separar íons iodeto (I⁻) de íons tiocianato (SCN⁻) em uma solução contendo KI 0,040 mol L⁻¹ e NaSCN 0,080 mol L⁻¹. Calcule:

- Qual a concentração de Ag⁺ necessária para reduzir a concentração de íons I⁻ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹? **(1,00 ponto)**
- Qual será a concentração de Ag⁺ na solução quando SCN⁻ começar a precipitar como tiocianato de prata, AgSCN_(s)? **(1,00 ponto)**
- Qual será a razão das concentrações de SCN⁻ e I⁻ quando AgSCN começar a precipitar? **(1,50 pontos)**
- Qual será a razão entre as concentrações de SCN⁻ e I⁻ quando a concentração de Ag⁺ for igual a $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹? **(1,50 pontos)**

K_{ps} (AgSCN): $1,1 \times 10^{-12}$
 K_{ps} (AgI): $8,3 \times 10^{-17}$

3ª. QUESTÃO:

Uma amostra de 0,4860 g de leite em pó foi totalmente digerida com H₂SO₄, seguindo um procedimento analítico convencional. A seguir foi adicionado cuidadosamente um excesso de uma solução de NaOH e a amônia (NH₃) gerada foi destilada e coletada em 25,00 mL de solução de HCl. O ácido remanescente necessitou de 14,15 mL de uma solução de NaOH 0,0800 mol L⁻¹ para a titulação completa.

Calcule:

- O número de mols (n) de HCl na solução remanescente **(1,50 pontos)**.
- Se, antes da reação com a amônia, 25,00 mL da mesma solução de HCl foram completamente titulados com 15,73 mL da solução de NaOH 0,0800 mol L⁻¹, calcule:

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

- b) O número de mols (n) de HCl presente na solução original, antes da reação com a amônia **(1,50 pontos)**.
- c) A porcentagem de nitrogênio (N) presente na amostra de leite em pó **(2,00 pontos)**.
-

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA

OBSERVAÇÃO:

As questões abaixo são divididas em três itens, aos quais serão atribuídos os seguintes pesos (aplica-se o mesmo para todas as questões):

- A) 2,0 pontos
- B) 1,5 pontos
- C) 1,5 pontos.

1ª. QUESTÃO: GASES IDEAIS

O estudo do comportamento e das propriedades dos gases é importante devido às inúmeras aplicações que estes encontram. As leis dos gases e o Princípio de Avogadro foram formuladas com base em observações empíricas que relacionaram as propriedades volume (V), pressão (P), temperatura (T) e número de mols (n). As conclusões estão mostradas no quadro abaixo.

Lei de Boyle:	$pV = constante$	Sendo n e T constantes
Lei de Charles:	$V/T = constante$	Sendo n e P constantes
Princípio de Avogadro:	$V/n = constante$	Sendo P e T constantes

A) Demostre o raciocínio que leva à formulação de uma única expressão que atenda a todas as observações empíricas apresentadas no quadro acima e diga qual a aplicabilidade dessa expressão. Sabendo que d (densidade) = m (massa)/ V (volume) escreva a equação que relaciona a densidade com a massa molar (M) de um gás (demostre o desenvolvimento).

B) Dois frascos A e B são preenchidos com O_2 e H_2 , respectivamente, a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Os dois frascos estão conectados por uma válvula inicialmente fechada.

Frasco	Gás	Volume (L)	Pressão (atm)
A	O_2	500	1
B	H_2	1500	0,5

Calcule as frações molares, as pressões parciais e a pressão total do sistema após a abertura da válvula.

Dados: T (K) = t ($^\circ\text{C}$) + 273,15; $R=0,082\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

C) Considerando a equação abaixo, calcule quantos gramas de Zn são necessários para se obter 500 cm^3 de H_2 a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e 770 torr .

Dados: $M_{\text{Zn}} = 65,4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1\text{ cm}^3 = 1\text{ mL}$; $1\text{ atm} = 760\text{ torr}$



2ª. QUESTÃO: PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

A) A que diz respeito o primeiro princípio da termodinâmica?

B) Um mol de gás ideal monoatômico sofre uma transformação (reversível) em que seu volume é duplicado. A natureza do processo não é especificada, porém, sabe-se que $\Delta H=500$

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para o Ingresso no Curso de Mestrado – Primeiro semestre de 2016

cal e $q=400$ cal. A temperatura, a pressão e o volume iniciais são 273 K, 1 atm e 22,4 L e a pressão final é 0,68 atm. Calcule a temperatura final, bem como ΔU do processo. O valor da temperatura final está de acordo com o esperado? Explique levando em conta o valor encontrado para o ΔU .

C) Se o gás fosse levado ao mesmo estado final do item **B** acima, por um processo constando de duas etapas consecutivas, uma transformação a volume constante até a pressão final, seguida de uma expansão a pressão constante, até o volume final, quais seriam os valores de ΔH , ΔU e w do processo (considerando as duas etapas)?

Dados:

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta H = n\bar{c}_p\Delta T$$

$$\Delta U = n\bar{c}_v\Delta T \quad 1 \text{ atm.L} = 24,23 \text{ cal}$$

$$\bar{c}_p = \frac{5}{2}R$$

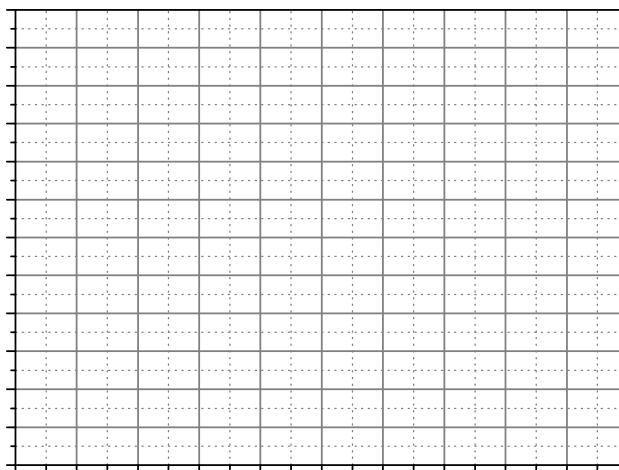
$$\bar{c}_v = \frac{3}{2}R$$

$$w = P_{\text{ext}} \Delta V$$

3ª. QUESTÃO: FASES E TRANSIÇÃO DE FASES

Dois compostos, A e B, fundem a 1035 °C e 912 °C, respectivamente. Entre estas temperaturas eles formam soluções sólidas. Na fração molar de B de 0,77 ($x_B=0,77$) ocorre uma temperatura mínima de fusão a 765 °C. A 900 °C, a solução líquida de composição $x_B=0,28$ está em equilíbrio com uma solução sólida de composição $x_B=0,14$ enquanto que a 850 °C, as duas composições são 0,87 e 0,90, respectivamente.

A) Esboce o diagrama correspondente e indique que fases coexistem em cada região.



B) Como é denominado o ponto de mínimo observado no diagrama e qual a sua implicação prática?

C) Descreva quais fases são observadas mediante o resfriamento lento do líquido de composição $x_B=0,40$ de 900 °C até 500 °C.