



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

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020

13 de julho de 2020.

Código do Candidato: _____

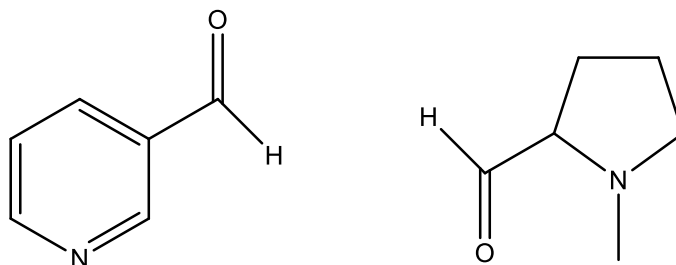
INSTRUÇÕES (LEIA ATENTAMENTE):

- Coloque o seu **código** em **todas** as folhas de prova.
- **Não escreva o seu nome** em qualquer uma das folhas de questões e nem nas folhas de respostas: identifique-se **APENAS** pelo código apresentado acima. Qualquer outro símbolo, palavra, marca ou sinal que possa levar à sua identificação de seu nome lhe conferirá nota zero na prova escrita.
- A prova terá duração máxima de 04 (quatro) horas. A primeira etapa, abrangendo as questões das áreas de Físico-Química e Química Orgânica, ocorrerá das 08h30 às 10h30. A segunda etapa, abrangendo os conteúdos das áreas de Química Analítica e Química Inorgânica, ocorrerá das 11h às 13h.
- A prova completa contém 04 (quatro) conjuntos de questões referentes às áreas de Química Orgânica, Química Inorgânica, Química Analítica e Físico-Química.
- Cada conjunto é composto por 03 (três) questões. Escolha apenas **2 (duas)** questões de cada conjunto para serem resolvidas e corrigidas. Identifique-as claramente.
- Caso você responda a todas as questões de um conjunto, serão corrigidas apenas as 2 (duas) primeiras respondidas.
- Responda às questões apenas nas folhas de respostas. Indique claramente qual questão você está respondendo (área, o número da questão e os subitens, se for o caso).
- As provas poderão ser resolvidas a lápis, desde que a resposta esteja perfeitamente legível e destacada com clareza.
- Procure organizar os seus resultados, particularmente no que diz respeito aos cálculos, para facilitar a correção.

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020
CONJUNTO A - QUÍMICA ORGÂNICA

Código do Candidato: _____

Questão 1) Um alcaloide isolado de uma planta brasileira apresentou forte atividade inseticida. A fórmula molecular desse alcaloide foi determinada como sendo $C_{12}H_{16}N_2$. Quando submetido a uma reação de ozonólise, seguida por tratamento em condições redutoras, obteve-se os seguintes fragmentos:



- a) Qual a fórmula estrutural (grafia de bastão) desse alcaloide e qual é o seu índice de deficiência de hidrogênio (IDH)?
- b) explique porque quando o alcaloide foi submetido a uma reação de hidrogenação (H_2 , Pd/C) foi consumido apenas um equivalente de hidrogênio;
- c) a partir das informações fornecidas é possível identificar a estereoquímica da única ligação dupla desse alcaloide que pode apresentar estereoisomeria? Justifique.

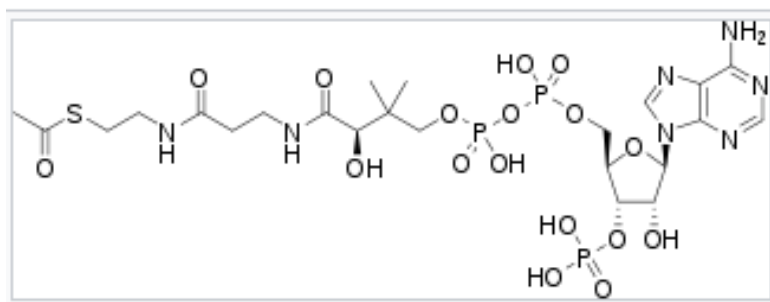
Questão 2) Sabendo que a reação de eliminação de álcoois (reação de desidratação), é um processo bastante empregado para a síntese de alquenos, pede-se:

- a) por que essa reação é favorecida por meio ácido?
- b) que tipo de ácido deve ser empregado nesse processo, dê um exemplo. Discuta sobre a concentração do ácido a ser usado nessa reação;

c) O ácido deve ser usado em condição estequiométrica ou catalítica? Justifique;

d) na eliminação do cicloexanol em meio ácido obtém-se um único produto, enquanto na eliminação do 2-hexanol obtém-se três produtos, justifique mostrando o mecanismo dessa última reação. Dê as relações isoméricas entre os produtos obtidos na reação de eliminação do 2-hexanol e justifique qual deve ser o produto majoritário.

Questão 3) A acetilcoenzima A, cuja estrutura é dada abaixo, é uma molécula chave na biossíntese de muitas outras substâncias. Ela é polifuncional e apresenta, entre outras, a função tioéster.



a) identifique e circule na estrutura a função tioéster;

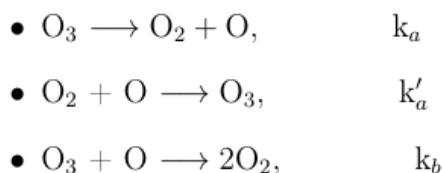
b) tioésteres são agentes acilantes mais ou menos reativos que ésteres? Justifique;

c) o paracetamol, um dos fármacos mais consumidos a nível mundial, é obtido a partir da reação de acetilação do 4-aminofenol com anidrido acético. Justifique porque essa reação ocorre preferencialmente em um dos grupos funcionais e dê a estrutura do paracetamol.

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020
CONJUNTO B – FÍSICO-QUÍMICA

Código do Candidato: _____

Questão 1) A reação de decomposição do ozônio pode ser orientada com base nos mecanismos abaixo:



Na aproximação do estado estacionário, em que a velocidade de formação do intermediário tende a zero após um período relativamente longo, ou seja,

$$\frac{d[O]}{dt} \rightarrow 0,$$

a equação do intermediário O é definida pela relação

$$\frac{d[O]}{dt} = k_a[O_3] - k'_a[O_2][O] - k_b[O_3][O] = 0$$

a) Com base nestas informações, determine a lei de velocidade para decomposição do gás O_3 , $d[O_3]/dt$.

b) considere a saturação de O_3 em relação a O_2 e calcule a concentração de $[O_3]$ após um tempo t . Assuma que $t_0 = 0$;

c) esboce um gráfico de $[O_3]$ em função do tempo.

Questão 2) A capacidade calorífica de um dado sistema é definida por

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

quando processos de transferência de calor ocorrem a pressão ou volume constantes, respectivamente.

a) considere a energia interna de gases ideais nas seguintes situações:

– Monoatômico

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

– Poliatômico linear

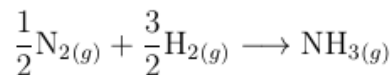
$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT,$$

– Poliatômico não-linear:

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT$$

- Calcule a capacidade calorífica a volume constante para cada sistema.
- Esboce um gráfico e explique porque a capacidade calorífica segue a relação C_V (poli não linear) $>$ C_V (poli linear) $>$ C_V (monoatômico).
- Explique o significado físico de $U_m(0)$ e $(3/2)RT$.
- Explique o significado físico de $(1/2)RT$ e porque cada sistema tem diferentes quantidades de contribuição.

b) Como exemplo de sistema poliatômico não linear e não ideal a pressão constante, a formação do gás amônia é dada por



A entalpia padrão molar de formação do gás amônia, $\Delta_f H^\circ(T)$, é de -46.11 kJ/mol a 298 K. As capacidades caloríficas padrão de cada composto em função da temperatura seguem as expressões abaixo:

$$\begin{aligned} C_p^\circ(H_2)/J \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1} &= 29.07 - (0.837 \times 10^{-3})T + (2.012 \times 10^{-6})T^2 \\ C_p^\circ(N_2)/J \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1} &= 26.98 + (5.912 \times 10^{-3})T - (0.3376 \times 10^{-6})T^2 \\ C_p^\circ(NH_3)/J \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1} &= 25.89 + (32.580 \times 10^{-3})T - (3.046 \times 10^{-6})T^2 \end{aligned}$$

que são válidas para $298 < T < 1500$. Considerando a Lei de Kirchhoff para entalpia padrão de formação,

$$\Delta_f H^\circ(T_f) = \Delta_f H^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta C_p^\circ(T) dT, \quad \text{onde} \quad \Delta C_p^\circ(T) = \sum_{\text{prod}} \nu C_p^\circ - \sum_{\text{reag}} \nu C_p^\circ$$

calcule a entalpia de formação da amônia a 1000 K.

Questão 3) Considere um sistema que em temperatura T se encontra no estado gasoso e é descrito pela equação de estado de van der Waals

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

a) mostre que a variação de entropia é dada por

$$S_{f,m} - S_{i,m} = R \ln \left(\frac{V_{f,m} - b}{V_{i,m} - b} \right)$$

b) supondo que $V_m \gg a$, mostre que o ΔG_m do gás em expansão é

$$G_{f,m} - G_{i,m} = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) + b\Delta p$$

c) mostre que $(\partial \Delta G_m / \partial T)_p = -\Delta S_m$, com ΔG_m da letra b) corresponde ao resultado da letra a) para ΔS_m .

Relações de Maxwell e outras expressões:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

$$dG_m = V_m dp - S_m dT, \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$



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

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020

13 de julho de 2020.

Código do Candidato: _____

INSTRUÇÕES (LEIA ATENTAMENTE):

- Coloque o seu **código** em **todas** as folhas de prova.
- **Não escreva o seu nome** em qualquer uma das folhas de questões e nem nas folhas de respostas: identifique-se **APENAS** pelo código apresentado acima. Qualquer outro símbolo, palavra, marca ou sinal que possa levar à sua identificação de seu nome lhe conferirá nota zero na prova escrita.
- A prova terá duração máxima de 04 (quatro) horas. A primeira etapa, abrangendo as questões das áreas de Físico-Química e Química Orgânica, ocorrerá das 08h30 às 10h30. A segunda etapa, abrangendo os conteúdos das áreas de Química Analítica e Química Inorgânica, ocorrerá das 11h às 13h.
- A prova completa contém 04 (quatro) conjuntos de questões referentes às áreas de Química Orgânica, Química Inorgânica, Química Analítica e Físico-Química.
- Cada conjunto é composto por 03 (três) questões. Escolha apenas **2 (duas)** questões de cada conjunto para serem resolvidas e corrigidas. Identifique-as claramente.
- Caso você responda a todas as questões de um conjunto, serão corrigidas apenas as 2 (duas) primeiras respondidas.
- Responda às questões apenas nas folhas de respostas. Indique claramente qual questão você está respondendo (área, o número da questão e os subitens, se for o caso).
- As provas poderão ser resolvidas a lápis, desde que a resposta esteja perfeitamente legível e destacada com clareza.
- Procure organizar os seus resultados, particularmente no que diz respeito aos cálculos, para facilitar a correção.

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020
CONJUNTO C - QUÍMICA ANALÍTICA

Código do Candidato: _____

Questão 1) 10 (dez) comprimidos do anti-inflamatório diclofenaco sódico ($C_{14}H_{10}O_2NCl_2Na$; massa molar (MM): $318,134 \text{ g mol}^{-1}$) foram misturados, triturados e tratados através de um procedimento chamado de fusão com sódio metálico, levando à liberação de íons cloretos. Em seguida, o produto da fusão foi dissolvido em uma solução contendo excesso de íons prata onde o cloreto foi precipitado. O precipitado, após filtração e secagem, proporcionou uma massa de 0,4506 g.

Dado: Massa molar do AgCl: $143,320 \text{ g mol}^{-1}$.

- a) Calcule a quantidade (em **mg**) presente do anti-inflamatório em cada comprimido;
- b) este procedimento somente pode ser utilizado se o excipiente estiver isento de cloretos, brometos ou iodetos. Por quê?
- c) baseando nos seus conhecimentos em química analítica, descreva a diferença entre reagente específico e reagente seletivo, e dê um exemplo de cada.

Questão 02) Nos últimos anos, muitos produtos cosméticos a base de ácido glicólico ($HOCH_2COOH$, MM: $76,05 \text{ g mol}^{-1}$) foram colocados no mercado. Como o objetivo do produto é provocar uma leve esfoliação da pele, é importante que o teor máximo do princípio ativo seja inferior a 15% ($m \text{ m}^{-1}$). Para determinar a quantidade de ácido glicólico em um produto comercial, o analista procedeu da seguinte maneira:

5,0000 g do produto foram dissolvidos em 100 mL de água. Em seguida, uma alíquota de 5,00 mL foi tomada e titulada com hidróxido de sódio (NaOH) $0,0987 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de um indicador adequado.

Dado: K_a do ácido glicólico (à $25^\circ C$): $1,47 \times 10^{-4}$

- a) Se o volume gasto nesta titulação foi de 5,35 mL, o produto está dentro das especificações? Explique;
- b) determine o pH da solução no ponto de equivalência da titulação. (*Dado: $K_w = K_a \times K_b$*);
- c) Dentre os indicadores abaixo, qual seria o mais adequado para esta titulação? Justifique.

Indicador	Faixa de transição – valores de pH
A	3 – 5
B	5 – 7
C	7 – 9
D	9 – 11

Questão 03) O ácido ascórbico ou vitamina C ($C_6H_8O_6$) é um poderoso antioxidante, proporcionando que espécies reativas com oxigênio se convertam a formas inertes.

Para a verificação do teor de ácido ascórbico em um determinado comprimido (vitamina C), uma massa de 0,1000g do comprimido foi titulada com solução padrão de iodo (I_2 , concentração analítica de $0,0515 \text{ mol L}^{-1}$), sendo consumido um volume de 9,00 mL dessa solução. Sabendo que 1 mol de ácido ascórbico reage estequiometricamente com 1 mol de I_2 , pergunta-se:

Dado: Massa molar do ácido ascórbico = $176,12 \text{ g mol}^{-1}$.

- a) Qual a massa contida de ácido ascórbico em um comprimido comercial de vitamina C de 500 mg?
- b) qual a % ($m \text{ m}^{-1}$) de ácido ascórbico presente no comprimido?
- c) de acordo com seus conhecimentos sobre equilíbrio de óxido-redução, explique a relação entre a diferença de potencial (ou voltagem) de uma célula eletroquímica com a constante de equilíbrio da reação global dessa célula.

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2020
CONJUNTO D – QUÍMICA INORGÂNICA

Código do Candidato: _____

Questão 1) Uma das maneiras de se estimar a energia reticular (ou energia de retículo, ou em alguns casos também conhecida como energia de rede) de um sólido iônico é através da lei de Hess, utilizando-se o chamado ciclo de Born-Haber. Conhecendo-se as variações de entalpia de alguns processos (apresentadas abaixo), responda as seguintes questões:

a) defina energia reticular, represente o ciclo de Born-Haber para o NaCl e o NaBr, e calcule o valor da energia reticular do NaCl e do NaBr;

b) com relação aos valores encontrados na questão anterior, qual cloreto você espera possuir maior temperatura de fusão sob pressão constante? Justifique

c) considerando-se que a variação de energia para a formação de um par iônico (ou seja, quando dois íons de carga oposta (z^+ e z^-) são aproximados do infinito até uma distância de equilíbrio representada por r) pode ser representada de acordo com a lei de coulomb:

$$\Delta E = \frac{-z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

onde as constantes ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo e e = carga do elétron, pergunta-se: qual dos dois sólidos (NaCl e NaBr) você espera possuir maior temperatura de fusão, considerando-se somente a energia associada à formação do par iônico? Justifique.

d) utilizando o ciclo de Born-Haber e as variações de entalpia disponibilizadas na questão, explique porque o NaCl_2 não é estável (admitindo-se que caso existisse, esse composto teria a distância entre os íons igual à do NaCl e se cristalizaria na mesma estrutura do CaF_2 , o que acarretaria numa energia reticular esperada de $-2180 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Dados (em kJ mol^{-1}):

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporização}}(\text{Na}) = +108$$

$$\Delta H^\circ_{\text{primeira ionização}}(\text{Na}) = +496$$

$$\Delta H^\circ_{\text{segunda ionização}}(\text{Na}) = +4562$$

$$\Delta H^\circ_{\text{dissociação}}(\text{Cl}_2) = +242$$

$$\Delta H^\circ_{\text{dissociação}}(\text{Br}_2) = +224$$

$$\Delta H^\circ_{\text{afinidade eletrônica}}(\text{Cl}) = -349$$

$$\Delta H^\circ_{\text{formação}}(\text{NaCl}_{(s)}) = -411$$

$$\Delta H^\circ_{\text{afinidade eletrônica}}(\text{Br}) = -325$$

$$\Delta H^\circ_{\text{formação}}(\text{NaBr}_{(s)}) = -361$$

Questão 2)

a) Represente o diagrama de orbitais moleculares da molécula de NO;

b) usando a teoria de orbitais moleculares, explique porque o comprimento da ligação entre os átomos de nitrogênio e oxigênio no NO (115 pm), diminui no NO^+ (106 pm) e aumenta no NO^- (124 pm);

c) coloque as ligações N-O no NO, NO^+ e NO^- em ordem crescente de energia. Justifique sua resposta;

d) para os óxidos de nitrogênio N_2O e NO_2 , e para o íon NO_3^- , represente as estruturas de Lewis e indique a geometria de cada molécula/íon.

Questão 3) Sabendo-se que o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é diamagnético, e em solução aquosa apresenta coloração amarela e uma banda no espectro eletrônico referente à transição d-d com um máximo em 480 nm, responda:

a) o que você espera que aconteça com a energia desta banda de absorção com a substituição total dos ligantes por i) F^- e ii) CN^- ? E com relação à cor das soluções dos novos complexos obtidos após a troca dos ligantes?

b) escreva a configuração eletrônica esperada em termos dos conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g para cada um dos três complexos, e as respectivas propriedades magnéticas;

c) sabendo-se que o complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tem a banda de absorção referente à transição d-d com máximo em 600 nm, calcule o valor da energia dessa transição em kJ mol^{-1} ;

d) dê os nomes, segundo recomendações da IUPAC, dos quatro complexos citados na questão.

Dados:

Série espectroquímica: $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- , \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Constante de Plank $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Avogadro $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$