



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: 1º semestre de 2020

17 de fevereiro de 2020.

Código do Candidato: _____

INSTRUÇÕES (LEIA ATENTAMENTE):

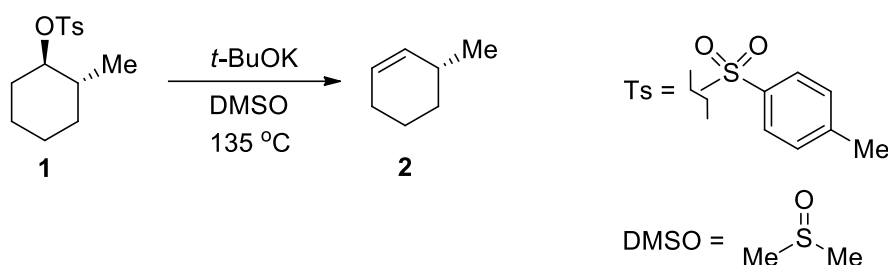
- Coloque o seu **código** em **todas** as folhas de prova.
- **Não escreva o seu nome** em qualquer uma das folhas de questões e nem nas folhas de respostas: identifique-se **APENAS** pelo código apresentado acima. Qualquer outro símbolo, palavra, marca ou sinal que possa levar à sua identificação de seu nome lhe conferirá nota zero na prova escrita.
- A prova terá duração máxima de 04 (quatro) horas. A primeira etapa, abrangendo as questões de Química Orgânica e Química Inorgânica ocorrerá das 08h30 às 10h30. A segunda etapa, abrangendo os conteúdos de Físico-Química e Química Analítica ocorrerá das 11h às 13h.
- 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 **2 (duas)** questões de cada bloco para serem resolvidas e corrigidas. Identifique-as claramente.
- Caso você responda a todas as questões de um bloco, serão corrigidas apenas as 2 (duas) primeiras.
- Responda todas as questões na folha de resposta entregue a você pertinente a cada bloco de questões. Nomeie cada resposta com o bloco pertinente, 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: 1º semestre de 2020
BLOCO A - QUÍMICA ORGÂNICA

Código do Candidato: _____

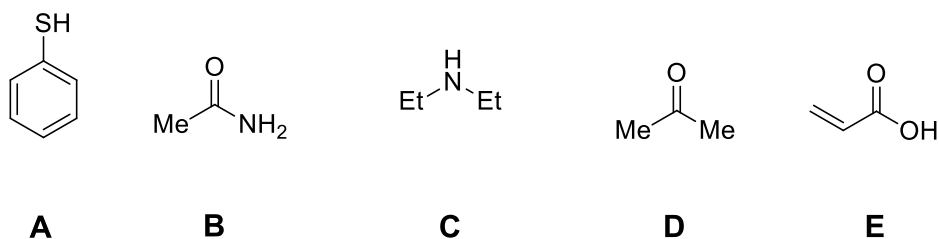
Questão 1) As reações de eliminação são muito utilizadas em síntese orgânica para a preparação de alquenos, sendo amplamente discutidas nas disciplinas de química orgânica fundamental. Diversos fatores controlam a regioselectividade das reações de eliminação envolvendo bases, e no curioso caso do tosilato de *trans*-2-metilcicloexila (**1**), sob as condições reacionais apresentadas (**Equação a**), o produto exclusivo é o 3-metilcicloexeno (**2**). Considerando essas informações, responda:

Equação a



- Qual a conformação mais estável da estrutura molecular **1**. Apresente e justifique.
- Por que o produto **2** foi formado exclusivamente? Justifique detalhadamente, também apresentando o estado de transição para essa eliminação.
- O mecanismo envolvido na **equação a** é um E1, E1cb ou E2? Justifique sua resposta.
- Por que as condições favorecem uma eliminação na **equação a**?
- Quais as configurações absolutas (sistema Cahn–Ingold–Prelog) dos centros estereogênicos no composto **1**? Responda apresentando as ordens de prioridades que suportam a sua resposta.

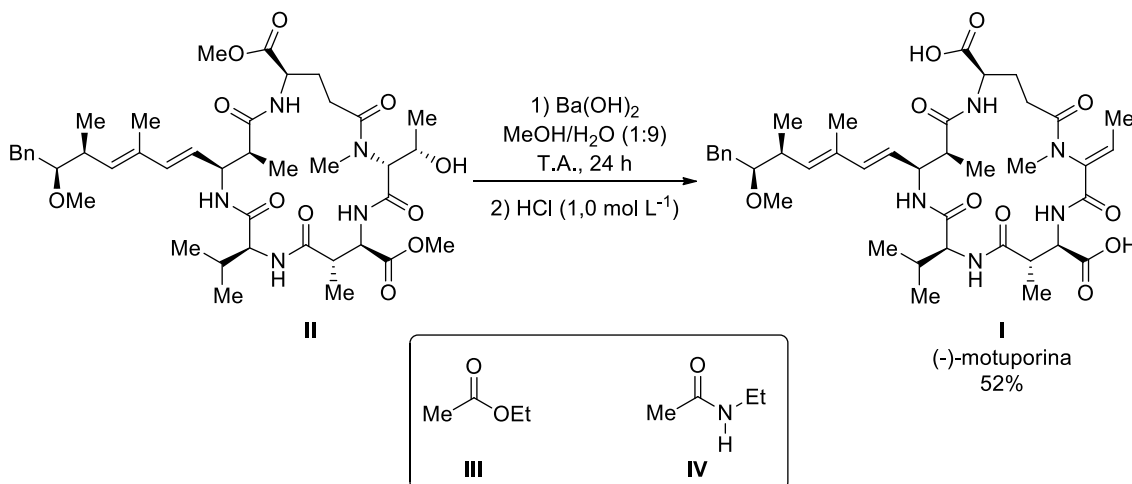
Questão 2) Considerando os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**, responda:



- Apresente qual será o sítio mais ácido de Brønsted-Lowry dos compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E** (Desenhe cada molécula e circule o que foi solicitado).
- Ordene de forma crescente os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E** com relação à acidez de Brønsted-Lowry em meio aquoso.
- Através de uma equação química, apresente o equilíbrio ácido-base de Brønsted-Lowry mais favorável termodinamicamente entre a amina **C** e o ácido carboxílico **E** em meio aquoso.
- O equilíbrio da reação solicitada na **questão c** estará deslocado para qual sentido? Justifique sua resposta.

Questão 3) Na etapa final de síntese total da (-)-motuporina (**I**), um pentapeptídeo cíclico presente em extratos da esponja marinha *Theonella swinhoei* cinza, o intermediário **II** foi submetido ao meio básico com Ba(OH)₂ (**Equação a**), resultando na hidrólise de dois grupos ésteres metílicos, com posterior desidratação de um álcool secundário em uma segunda etapa em meio ácido. Apesar da presença de inúmeros grupos funcionais amida na estrutura molecular **II**, a hidrólise em meio básico ocorreu de forma quimiosseletiva nos grupos ésteres. Considerando essas informações, responda:

Equação a



- (a) Por que a hidrólise básica, nesse caso, ocorre exclusivamente nos grupos ésteres do composto **II**, não hidrolisando os grupos amidas? Justifique sua resposta usando argumentos da TLV (Teoria da Ligação de Valência) ou da TOM (Teoria do Orbital Molecular).
- (b) A hidrólise básica de ésteres é uma reação reversível ou praticamente irreversível? Justifique sua resposta.
- (c) Quais reagentes podem ser utilizados para preparar cloretos de acila a partir de ácidos carboxílicos? Forneça dois (2) métodos usando o ácido acético como exemplo, demonstrando as equações químicas contendo reagentes necessários e produtos formados.
- (d) A temperatura de ebulição do éster **III** é 77,1 °C, enquanto a temperatura de ebulição da amida **IV** é 205,1 °C. Explique a razão da maior temperatura de ebulição de **IV** quando comparado com **III**, demonstrando as interações intermoleculares envolvidas em cada composto puro.

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 1º semestre de 2020
BLOCO B - QUÍMICA INORGÂNICA

Código do Candidato: _____

Questão 1)

(a) Considere a molécula diatômica do ácido fluorídrico, HF, nos itens (i), (ii) e (iii).

(i) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para os elétrons de valência dessa molécula. Explique o ordenamento das magnitudes dos níveis de energia no diagrama de orbitais moleculares e calcule a ordem de ligação.

(ii) Classifique os orbitais quanto à simetria (sigma ou pi) e quanto à paridade (g ou u). Classifique os orbitais como ligantes (L), antiligantes (AL) ou não ligantes (NL).

(iii) Escreva a configuração eletrônica da molécula e identifique os orbitais HOMO, LUMO e SOMO. Qual o comportamento magnético dessa molécula?

(b) Liste e desenhe todos os isômeros geométricos para o complexo octaédrico triciano-tris-aquoferro(III).

Questão 2)

(a) O ânion cianato, monovalente, é composto de três átomos distintos: carbono, nitrogênio e oxigênio. Considere os itens (i), (ii) e (iii).

(i) Desenhe a estrutura de Lewis de menor energia (justifique) para essa espécie.

(ii) Atribua o estado de hibridação orbital para cada elemento constituinte.

(iii) Qual é a forma dessa molécula? Ela é polar? Justifique.

(b) Explique a variação da energia reticular dos fluoretos sólidos abaixo, considerando que cada metal está rodeado por um arranjo octaédrico de íons F^- nos cristais. Assuma que todos os compostos apresentem o mesmo tipo de rede cristalina. As energias estão em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

MnF_2 (2780)

FeF_2 (2926)

CoF_2 (2976)

NiF_2 (3060)

ZnF_2 (2895)

Questão 3)

(a) Complete a seguinte tabela (todos os valores estão em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Composto MX	ΔH_f° M(g)	Energia de ionização M	ΔH_f° X(g)	Afinidade Eletrônica X	Entalpia de rede MX	ΔH_f° MX(s)
NaCl	108	494	122	+349	787	?
KBr	89	418	97	+325	?	-394
RbF	?	402	79	+328	774	-558

(b) Liste todos os isômeros geométricos para o complexo octaédrico brometo de tetraminbromopiridinacobalto (III).

(c) Estime a ordem crescente das entalpias de rede em (i) MgO, (ii) NaCl e (iii) AlN, todos com a estrutura cristalina do sal-gema. Justifique.

(d) Indique qual das duas soluções em (i) e (ii) tem o menor pH. Justifique.

(i) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(\text{aq})$ 0,1 M ou $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ 0,1 M

(ii) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 0,1 M ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 0,1 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: 1º semestre de 2020

17 de fevereiro 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 de Química Orgânica e Química Inorgânica ocorrerá das 08h30 às 10h30. A segunda etapa, abrangendo os conteúdos de Físico-Química e Química Analítica ocorrerá das 11h às 13h.
- 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 **2 (duas)** questões de cada bloco para serem resolvidas e corrigidas. Identifique-as claramente.
- Caso você responda a todas as questões de um bloco, serão corrigidas apenas as 2 (duas) primeiras.
- Responda todas as questões na folha de resposta entregue a você pertinente a cada bloco de questões. Nomeie cada resposta com o bloco pertinente, 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: 1º semestre de 2020
BLOCO C - QUÍMICA ANALÍTICA

Código do Candidato: _____

QUESTÃO 1) Que volume de ácido clorídrico $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ precisa ser adicionado a $500,0 \text{ mL}$ de mandelato de sódio $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir uma solução tampão que tenha um $\text{pH} = 4,37$?

Dado: K_a (ácido mandélico) = $4,0 \times 10^{-4}$

QUESTÃO 2) A titulação de $0,1632 \text{ g}$ do padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em meio ácido requereu $30,35 \text{ mL}$ de KMnO_4 . Sabendo que Mn^{2+} e $\text{CO}_2 (\text{g})$ são produtos da referida reação de titulação, responda:

- a) Qual a concentração em mol L^{-1} da solução de permanganato de potássio?
- b) O ferro em uma amostra de minério de $0,8016 \text{ g}$ foi reduzido quantitativamente em meio ácido para o estado $2+$ e então titulado com $25,60 \text{ mL}$ da solução KMnO_4 do item a). Sabendo que os produtos gerados nessa reação de titulação são os íons Fe^{3+} e Mn^{2+} , calcule a porcentagem de Fe_2O_3 na amostra.

Dados: Massas molares: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $134,0 \text{ g mol}^{-1}$; Fe_2O_3 : $159,7 \text{ g mol}^{-1}$

QUESTÃO 3) Em um procedimento gravimétrico, um analista dissolveu em ácido $4,5980 \text{ g}$ de uma liga metálica contendo zinco, precipitou o metal como ZnCO_3 e calcinou o produto obtido até transformá-lo em ZnO . Sabendo que o cadinho vazio pesava $16,850 \text{ g}$ e que após a calcinação pesou-se o cadinho contendo o óxido de zinco e obteve-se $17,206 \text{ g}$, calcule o teor (%) de zinco na liga metálica.

Dados: Massas molares: Zn : $65,4 \text{ g mol}^{-1}$; O : $16,0 \text{ g mol}^{-1}$; C : $12,0 \text{ g mol}^{-1}$

PROVA DE INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROCESSO DE SELEÇÃO: 1º semestre de 2020
BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA

Código do Candidato: _____

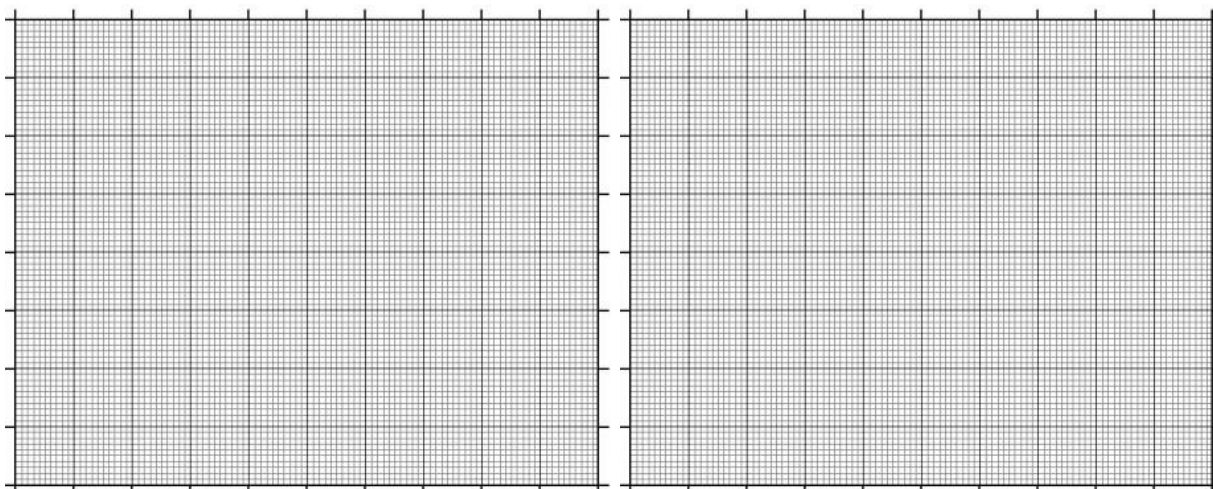
Questão 1) A função da hexoquinase na regulação do metabolismo de carboidratos é bem conhecida e essencial para sua metabolização, sendo a primeira enzima a atuar sobre a glucose transformando-a em glucose-6-fosfato, que é o principal substrato para as vias metabólicas. Foram obtidos os seguintes dados sobre a velocidade inicial (V_o) da ligação da glucose à enzima hexocinase, avaliando-se o efeito da concentração de glucose e da hexocinase sobre a velocidade da reação.

Concentração inicial de glucose	Concentração inicial de hexocinase		
	1,34/mmol.L ⁻¹	3,00/mmol.L ⁻¹	10,00/mmol.L ⁻¹
	Velocidade da reação (V_o) / mol.L⁻¹.s⁻¹		
1,00/mmol.L ⁻¹	5,0	7,0	21,0
1,54/mmol.L ⁻¹	7,6	11,0	34,0
3,12/mmol.L ⁻¹	15,5	23,0	70,0
4,02/mmol.L ⁻¹	20,0	31,0	96,0

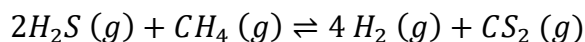
Utilize, como equação genérica, a lei de velocidade como $V_o = k'[A]^n$, onde k' é uma constante de velocidade efetiva para uma determinada concentração fixa de um reagente B e n é a ordem da reação.

Com base no apresentado responda:

- 1.1) Determine graficamente, através das velocidades iniciais, qual a ordem da reação para a glucose e hexocinase.
- 1.2) Qual a constante de velocidade (k) da reação?
- 1.3) Qual a lei de velocidade para a reação?



Questão 2) Uma mistura de 11,02 mmol de H_2S e 5,48 mmol de CH_4 foi colocada em um recipiente vazio juntamente com um catalisador de Pt, e o equilíbrio foi estabelecido a $700^\circ C$ e 762 torr. A mistura de reação foi removida do catalisador e rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, onde as velocidades das reações direta e inversa são insignificantes. A análise da mistura em equilíbrio encontrou 0,711 mmol de CS_2 .



2.1) Determine a constante de equilíbrio na pressão padrão (K_p^o).

2.2) Determine a variação da energia de Gibbs padrão (ΔG^o) da reação a $700^\circ C$.

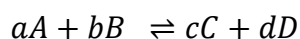
Dados:

A pressão padrão (P^o) de 1 bar é aproximadamente 750 torr

$R = 8,31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Suponha uma mistura de gases ideais

Para a reação genérica abaixo, K_p^o e ΔG^o são dados como:



$$K_p^o = \frac{\left(\frac{P_{C,eq}}{P^o}\right)^c \left(\frac{P_{D,eq}}{P^o}\right)^d}{\left(\frac{P_{A,eq}}{P^o}\right)^a \left(\frac{P_{B,eq}}{P^o}\right)^b}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p^o$$

Questão 3) A acetona e o clorofórmio formam um azeótropo a 64,7 °C, sob pressão de 1,01 bar, com a seguinte composição: 0,34 de fração molar de acetona e 0,66 de fração molar de clorofórmio. Sabendo que as pressões de vapor da acetona e do clorofórmio, puros e a 64,7 °C, são 1012 mmHg e 848 mm Hg, respectivamente.

Segundo a lei de Raoult, a $P_i = P_i^* \chi_i$, em que P_i^* e χ_i são a pressão de vapor do solvente A puro e a fração molar de A na solução para uma solução ideal. Para uma solução real, χ_i é substituído por a_i , em que a_i representa uma fração molar efetiva, denominada de atividade. Na fase de vapor, em virtude do valor moderado de pressão, utilize a lei de Dalton ($P_i = P y_i$). Onde y_i é a composição de i na fase de vapor.

O coeficiente de atividade (γ_i) pode ser obtido por: $a_i = \gamma_i x_i$. Considere para resolução da equação que a pressão atmosférica (P) é de 760 mmHg e use a lei de Dalton, considerando uma solução ideal, para determinar as pressões dos componentes na fase de vapor.

- 3.1) Determine as atividades (a) e os coeficientes de atividade (γ) da acetona e do clorofórmio na solução.
- 3.2) Que tipo de azeótropo a acetona e o clorofórmio formam em relação à pressão, máximo ou mínimo?
- 3.3) Qual a importância da formação de azeótropo no processo de destilação fracionada?