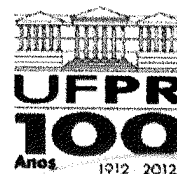




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA



**PROVA DE INGRESSO NO CURSO DE  
MESTRADO ACADÊMICO EM QUÍMICA  
PROCESSO DE SELEÇÃO: 2º semestre de 2014**

21 de Julho de 2014

**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 poderão 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**

**BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA**

**1ª QUESTÃO:**

Um determinado processo industrial resultou na mistura dos sólidos dibenzalacetona e ácido benzóico em proporções equivalentes. O procedimento experimental utilizado para separação destes sólidos é descrito a seguir.

2 g da mistura foram dissolvidos em 30 mL de éter etílico. A solução foi transferida para um funil de separação e, em seguida, foi adicionado ao funil 18 mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio 5 % (m/V). A mistura foi mantida em repouso por alguns minutos e então procedeu-se a separação de fases. O solvente da fase orgânica foi evaporado e o sólido obtido foi reservado. A fase aquosa foi tratada com solução aquosa concentrada de ácido clorídrico até atingir pH ácido. O precipitado obtido foi filtrado em funil de Büchner e lavado com água fria. O sólido, assim obtido, foi seco em estufa até massa constante.

Sobre o procedimento supracitado, responda as questões que se seguem.

- a) Qual é a função da solução de bicarbonato de sódio?
- b) Qual sólido foi isolado a partir da fase orgânica?
- c) Por que a fase aquosa foi tratada com solução de ácido clorídrico?
- d) Qual sólido foi isolado com o uso do funil de Büchner?

**2ª QUESTÃO:**

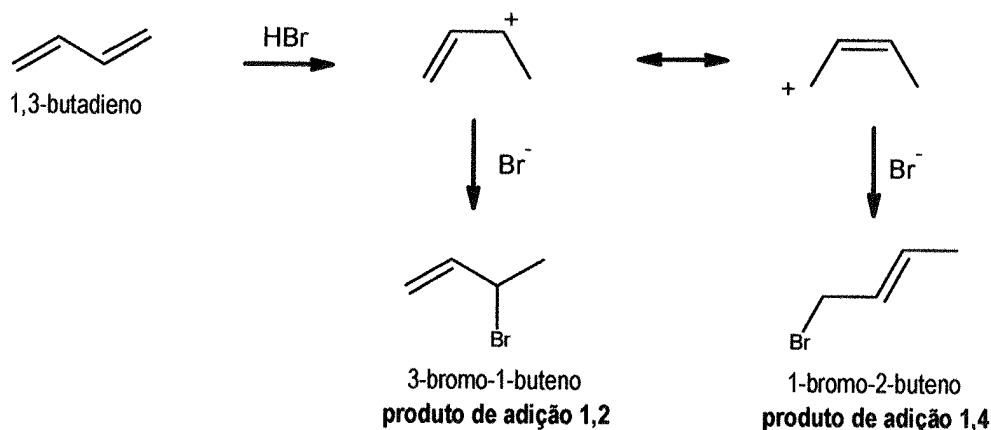
Uma mistura equimolar contendo os dois estereoisômeros do 2,3-difenil-2-buteno foi submetida à hidrogenação catalítica, usando um catalisador de paládio. Sobre a situação apresentada, responda o que se segue.

- a) Escreva as estruturas para os dois estereoisômeros do 2,3-difenil-2-buteno e atribua a cada estrutura sua designação (*E*) ou (*Z*). Qual composto possui maior estabilidade química relativa? Justifique sua resposta.
- b) A hidrogenação de um destes estereoisômeros, usando um catalisador de paládio, produz uma mistura racêmica; o tratamento semelhante do outro produz um composto meso. Escreva as fórmulas estruturais dos produtos de hidrogenação e relacione estas estruturas com o alqueno de origem. Escreva o nome IUPAC dos produtos de hidrogenação.
- c) Descreva um método adequado para a separação da mistura racêmica obtida a partir do 2,3-difenil-2-buteno.

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

**3ª QUESTÃO:**

A reação do 1,3-butadieno com uma quantidade limitada de reagente eletrofílico faz com que a adição ocorra em apenas uma das ligações duplas. O processo leva à formação dos produtos de adição 1,2 e 1,4, conforme mostra o esquema a seguir.



Sobre o processo supracitado, responda as questões que se seguem.

- O comprimento de uma ligação simples C-C (1,54 Å) é maior que o comprimento de uma ligação dupla C-C (1,33 Å). Porém, no 1,3-butadieno o comprimento de todas as ligações C-C é de 1,48 Å. Explique a razão deste valor intermediário.
- Explique porque o 3-bromo-1-buteno é o produto principal da reação quando o processo é conduzido a - 80°C.
- Explique porque o 1-bromo-2-buteno é o produto principal da reação quando o processo é conduzido a 45°C.
- Explique porque o 3-bromo-1-buteno é obtido como um par de enantiômeros.

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

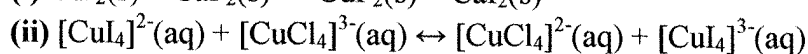
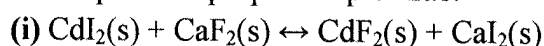
**BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA**

**1ª QUESTÃO:**

(a) Considerando os parâmetros que variam na equação de Born-Mayer, estime a entalpia de rede para o MgO, sabendo que tanto o NaCl quanto o MgO adotam a estrutura do sal-gema, com parâmetros de rede semelhantes e que  $\Delta H^{\circ}_{\text{Rede}}(\text{NaCl}) = 786 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(b) A piridina forma um complexo ácido-base de Lewis mais forte com o  $\text{SO}_3$  do que com o  $\text{SO}_2$ . Entretanto, a piridina forma um complexo mais fraco com o  $\text{SF}_6$  do que com o  $\text{SF}_4$ . Explique a diferença.

(c) Preveja se as constantes de equilíbrio para as seguintes reações devem ser maiores ou menores que 1. Explique sua previsão.



(d) Considerando-se a simetria, a que grupo de ponto pertence a molécula de cis-platina,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ? Justifique.

(e) Os fluoro-complexos de manganês(III) ( $d^4$ ) e ferro(III) ( $d^5$ ) são constituídos de um átomo central ligado a 6 íons fluoreto. No complexo de ferro, todas as ligações Fe-F são equivalentes; no complexo de manganês, quatro são curtas e duas são longas. Explique.

**2ª QUESTÃO:**

(a) Considere a molécula de  $\text{SF}_4$ . (i) Considerando a Teoria da ligação de valência, atribua a forma dessa molécula. (ii) Considerando-se a simetria, qual é o grupo de ponto da molécula? Justifique as respostas.

(b) Esboce o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de NO. (i) Quais são os orbitais HOMO e LUMO? (ii) Qual é o comportamento magnético dessa molécula se ela receber um elétron adicional?

(c) Qual o par redox terá potencial de redução maior:  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}^0$  ou  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}^0$ ? Explique.

(d) Desenhe o diagrama de campo ligante para os orbitais d do complexo  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ .

(e) Entre os complexos  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  e  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , qual possui o menor valor do parâmetro de desdobramento de campo ligante?

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

**3ª QUESTÃO:**

(a) Através do emprego de fórmulas estruturais, represente e classifique os estereoisômeros de um complexo: (i) Octaédrico, com dois ligantes monodentados tipo A e quatro ligantes monodentados tipo B; (ii) Octaédrico, com três ligantes monodentados do tipo A e três ligantes monodentados do tipo B; (iii) Octaédrico, que apresente 3 ligantes bidentados iguais; (iv) Tetraédrico, com dois ligantes monodentados tipo A e dois ligantes monodentados tipo B.

(b) Por que os complexos de spin baixo não são comumente encontrados em coordenação tetraédrica?

(c) (i) Considere-se a espécie  $\text{Na}^+$ , em fase gasosa. Dados os seguintes reagentes disponíveis,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , em fase gasosa, qual será o composto mais **instável** termodinamicamente (constante de equilíbrio)? Justifique. (ii) Dada a espécie tal  $\text{R}_3\text{P}$ , em fase gasosa, e os seguintes reagentes,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , em fase gasosa, qual será o composto termodinamicamente mais **estável**? Justifique.

(d) Qual membro de cada par é, provavelmente, o mais solúvel em água: (i)  $\text{SrSO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$ ; (ii)  $\text{NaF}$  ou  $\text{NaBF}_4$ ? Explique.

(e) O vidro comum, usado na fabricação de garrafas, é verde devido à presença de centros de  $\text{Fe}^{2+}$  na matriz de silicatos (ligantes  $\text{O}^{2-}$ ). Ele é descorado pela adição de  $\text{MnO}_2$ , que forma oxo-complexos de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Explique como esse descoramento ocorre.

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

**BLOCO C – QUÍMICA ANALÍTICA**

**1ª QUESTÃO:**

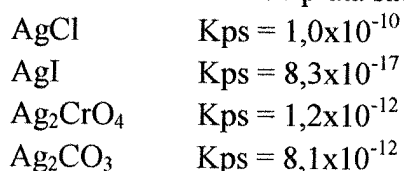
A iodometria direta está fundamentada na utilização de uma solução padrão de I<sub>2</sub> como titulante, empregando-se uma solução de amido como indicador para identificar o ponto final da titulação. Considere os potenciais padrão para algumas semi-reações e responda:

- a. Escolha um analito passível de ser analisado via iodometria direta. Justifique sua resposta.
- b. Escreva a reação balanceada do processo de titulação.
- c. 10 mL de uma amostra aquosa contendo o analito (item a.) foi diluída em balão de 250 mL. Posteriormente uma alíquota de 15 mL da solução foi titulada com uma solução de iodo de concentração 0,0303 mol L<sup>-1</sup>, usando amido como indicador. Até o ponto final foram adicionados 34,2 mL da solução de iodo. Nestas condições qual a concentração (mol L<sup>-1</sup>) do analito presente na amostra aquosa original?

Semi-reação	E <sup>0</sup> (V)
$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$	0,535
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,77
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771

**2ª QUESTÃO:**

Os produtos de solubilidade de uma série de sais de prata são:



- a. Calcule a solubilidade molar desses quatro compostos em água e coloque-os em ordem crescente de solubilidade.
- b. Considere uma solução contendo  $[Cl^-] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[CrO_4^{2-}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Através da adição de uma solução de AgNO<sub>3</sub>, qual desses ânions precipita primeiro? Quando o segundo ânion começa a precipitar, quanto resta do primeiro?
- c. Uma amostra de 18,881 g contendo cloreto de magnésio e cloreto de mercúrio (I) foi parcialmente dissolvida em 500,0 mL de água destilada. O sólido foi separado do sobrenadante e uma alíquota de 50,0 mL do filtrado foi tratado com solução de AgNO<sub>3</sub> em excesso, resultando na formação de 5,210 g de AgCl. Calcule o teor de cloreto de magnésio %(m/m) na amostra. Dado: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> K<sub>ps</sub> = 1,2 × 10<sup>-18</sup>, Massa atômica (g mol<sup>-1</sup>) Mg = 24, Cl = 35,5, Ag = 108, Hg = 200.

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

**3ª QUESTÃO:**

Para a determinação de ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{MM} = 46,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ ,  $K_b$  ou  $K_h = 5,6 \times 10^{-11}$ ) por titulometria ácido-base, deseja-se utilizar uma solução padrão de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $0,2000 \text{ mol L}^{-1}$ .

- a. Calcule o pH da solução quando 0,0 mL, 5,0 mL e 15,0 mL da solução padrão de  $\text{NaOH}$  são adicionados ao frasco da titulação contendo 20 mL de  $\text{HCOOH}$   $0,1500 \text{ mol L}^{-1}$ .
- b. Utilizando conceitos de equilíbrio de íons em solução aquosa explique a pequena variação no valor do pH ( $\Delta\text{pH} \cong 0,6$ ) que ocorre com a adição de 5,0 mL e 10,0 mL de titulante.
- c. Considerando estes antecedentes, indique qual seria o indicador mais adequado para esta titulação, justificando sua resposta. Explique como se baseia o funcionamento dos indicadores ácido-base na detecção do ponto final da titulação. Dados: Indicador A ( $\text{p}K_a = 3$ ), Indicador B ( $\text{p}K_a = 5$ ), Indicador C ( $\text{p}K_a = 7$ )

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

**BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA**

**1ª. QUESTÃO:**

Abaixo estão apresentadas algumas entalpias padrão de combustão ( $\Delta H_c^\circ$ ), de reação ( $\Delta H_r^\circ$ ) e de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) a 298 K nas condições padrão.

$\Delta H_f^\circ\{\text{H}_2\text{O(l)}\} = -285,83 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_f^\circ\{\text{CO}_2\text{(g)}\} = -393,51 \text{ kJ/mol}$
$\Delta H_f^\circ\{\text{CH}_4\text{(g)}\} = -74,8 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_c^\circ\{\text{C}_8\text{H}_{16}\text{(l)}\} = -5312,9 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = +286 \text{ kJ/mol}$	
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{(l)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}\text{(l)} \quad \Delta H_r^\circ = -128,1 \text{ kJ/mol}$	

**Responda:**

- (a) Determine as entalpias da combustão completa dos combustíveis  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .  
(b) Qual combustível ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  e  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) libera mais dióxido de carbono no ambiente pela mesma quantidade de energia produzida?

**2ª. QUESTÃO:**

Para a reação de hidrólise da aspirina obteve-se os seguintes resultados:

	Velocidade inicial, $\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$	pH	[Aspirina] <sub>0</sub> , $\text{mol L}^{-1}$
1	$6,7 \times 10^{-6}$	12,48	$1 \times 10^{-3}$
2	$6,7 \times 10^{-12}$	9,50	$1 \times 10^{-3}$
3	$9,38 \times 10^{-6}$	12,48	$1,4 \times 10^{-3}$
4	$6,7 \times 10^{-4}$	13,48	$1 \times 10^{-3}$

**Responda:**

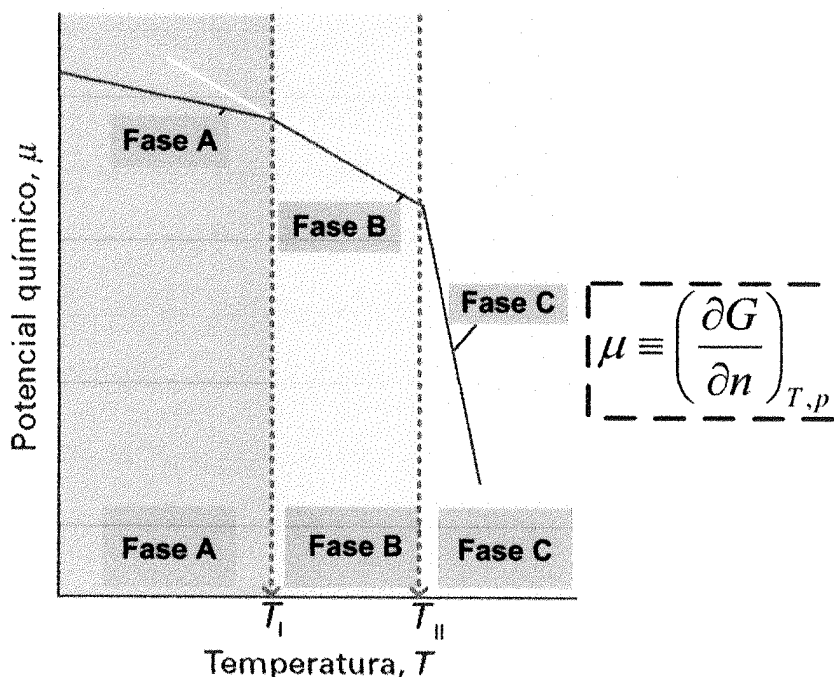
- (a) Obtenha a lei de velocidade. Qual é a ordem global da reação?  
(b) Calcule a constante de velocidade com as unidades apropriadas.  
(c) Explique como seria possível induzir condições de pseudo-n-ordem para a reação apresentada. Como isso afetaria a lei de velocidade?



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

**3ª. QUESTÃO:**

A estabilidade das fases sólida, líquida e vapor de uma substância pura pode ser descrita pela dependência do potencial químico com a temperatura conforme apresentado na Figura abaixo.



onde  $\mu$  = potencial químico,  $G$  = energia de Gibbs,  $n$  = número de mols;  $G_m$  = energia de Gibbs molar

**Resposta:**

(a) Correlacione as fases A, B e C, dados no gráfico, conforme segue:

- (                    ) Gás  
 (                    ) Sólido  
 (                    ) Líquido

(b) Identifique as temperaturas de fusão e ebulição com as temperaturas dadas:  $T_I$  e  $T_{II}$ .

(c) Em um mistura, o potencial de um componente é dado pela equação:

$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ , onde  $\mu_A^*$  e  $\mu_A$  correspondem ao potencial de A, puro e na mistura, respectivamente. Nesse contexto, explique o efeito da adição de um soluto "B" em um solvente "A", com relação à temperatura de fusão e ebulição. Discuta em termos do perfil de potencial químico apresentado.

**Formulário:**

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produtos}} n \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reagentes}} n \Delta H_f^\circ$$

$\Delta H_f^\circ$  = entalpia de formação padrão

$\Delta H_r^\circ$  = entalpia padrão de reação

n- coeficiente estequiométrico