



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 2016**

18 de julho de 2016

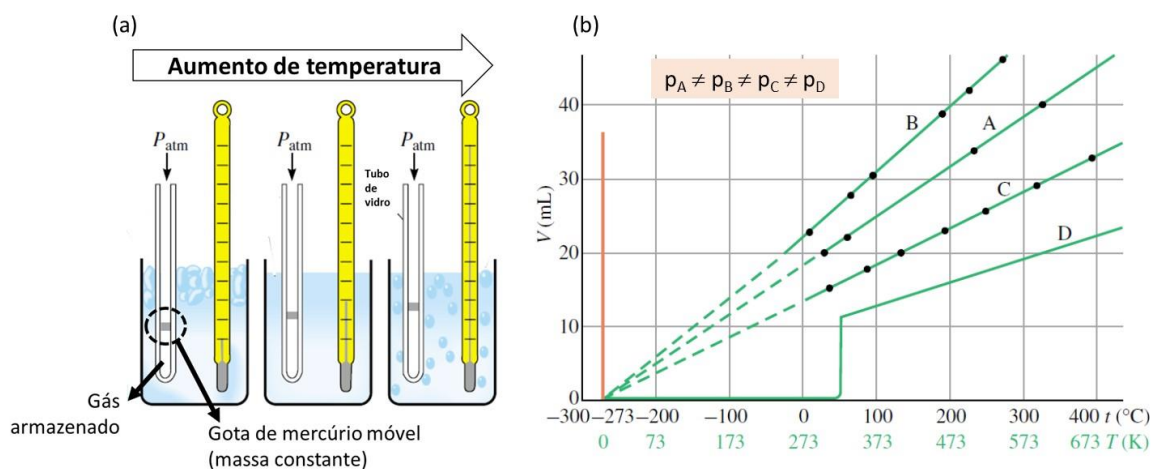
INSTRUÇÕES:

- 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.
- Na última página da prova está anexada uma tabela periódica.

Candidato: _____

BLOCO A – FÍSICO QUÍMICA

1ª QUESTÃO: Uma série de experimentos consistiu na medição do volume de um gás em diferentes temperaturas, como esquematizado na Figura (a). Para cada um mesmo valor de pressão (que permaneceu constante ao longo do experimento), os dados referentes ao volume do gás em determinada temperatura foram adquiridos. Este procedimento foi repetido em outros experimentos, porém, adotando-se um valor diferente de pressão em cada um (valores aleatórios). Desta forma, foi possível a construção do gráfico mostrado na Figura (b), onde cada um dos experimentos (nomeados como A, B, C ou D) foi efetuado nas respectivas pressões, denominadas p_A , p_B , p_C e p_D . Dada a equação dos gases perfeitos: $PV = nRT$, responda as questões propostas:



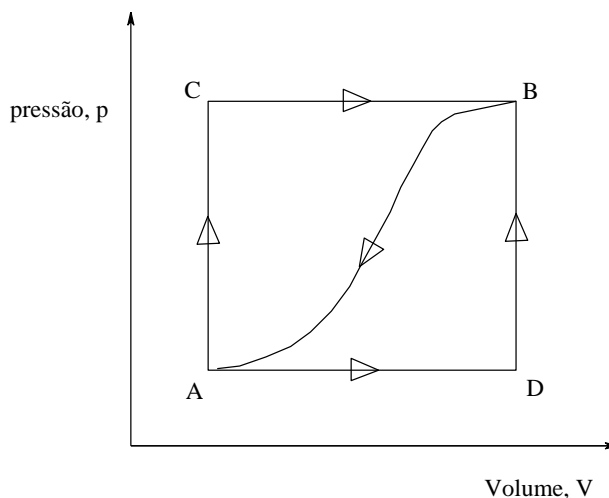
- (a) Considerando a montagem experimental mostrada na Figura (a), explique como foi possível a alteração da pressão do gás para a construção do gráfico da Figura (b).
- (b) Identifique a ordem crescente das pressões utilizadas em cada experimento, a partir dos resultados mostrados na Figura (b). Explique sua resposta.
- (c) Considerando o experimento “D”, há uma drástica alteração de comportamento entre as temperaturas de 0 e 100°C. Disserte sobre possíveis explicações para este fato.

2ª QUESTÃO: Ao lado é mostrado um ciclo termodinâmico, que relaciona a alteração do volume e pressão de determinado sistema. É sabido que ao passar do estado A para o B, ao longo do processo ACB, o sistema recebe 80 J de calor e efetua 30 J de trabalho. Dados:

(i) primeira lei da termodinâmica:

$$\Delta U = q + W.$$

(ii) $dW = -p_{\text{ext}} dV$



Responda aos itens propostos:

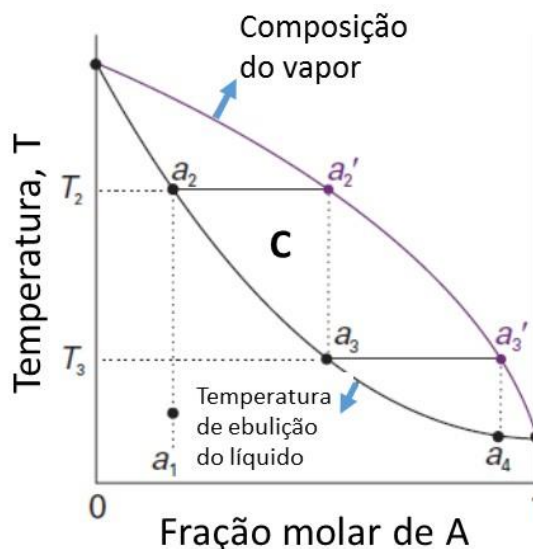
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

- (a) Todos os ciclos termodinâmicos se baseiam em conceitos relacionados a funções de estado. Descreva o que são essas funções e as vantagens / necessidades em se trabalhar com estes ciclos.
- (b) Que quantidade de calor (q) recebe o sistema ao longo do processo ADB, sabendo-se que o trabalho (W) efetuado pelo sistema é 10 J?
- (c) Quando o sistema retorna de B para A, ao longo do processo da curva interna, o trabalho feito sobre o sistema é 20 J. O sistema, nesse processo, absorve ou libera calor? Quanto?
- (d) Se $U_D - U_A = + 40$ J, calcular o calor absorvido nos processos AD e DB.

3ª QUESTÃO: O diagrama de temperatura-composição de uma mistura ideal composta pelos líquidos “A” e “B” é apresentado a seguir. Neste diagrama também é apresentada uma sequência de estados, representados pelos pontos a_1 a a_4 . Responda as questões propostas:

- (a) Qual líquido possui a maior pressão de vapor? Como este fato influencia na composição do vapor? Explique.
- (b) Descreva o processo de separação da mistura a partir do ponto a_1 até o ponto a_4 . Para sua resposta, todos os pontos intermediários entre a_1 e a_4 devem ser identificados.
- (c) O que ocorre na região intermediária ao diagrama, descrita como “C”? É possível extrair alguma informação quantitativa dessa região? Explique.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

BLOCO B – QUÍMICA ANALÍTICA

1ª QUESTÃO: Considerando a solução A – 50,0 mL de uma solução de ácido fórmico (HCOOH, $pK_a = 3,74$), em concentração analítica (c_A) de $0,2500 \text{ mol L}^{-1}$, pede-se:

(a) Calcule o valor de pH da solução A.

(b) Admita que foi adicionado um volume de 25,0 mL de uma solução de NaOH na c_A de $0,2000 \text{ mol L}^{-1}$ à solução A. Calcule o valor de pH da solução formada.

(c) Calcule o valor de pH da solução formada, após a adição de 10,0 mL de uma solução de formiato de sódio (HCOONa) na c_A de $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ à solução A.

Dado: $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

2ª QUESTÃO: Uma massa de 1,4750 g uma amostra sólida, contendo NH_4Cl e K_2CO_3 e outros compostos minerais inertes foi dissolvida produzindo 100,0 mL de solução. Uma alíquota de 25,0 mL foi acidificada e tratada com excesso de tetrafenilborato de sódio, para precipitar completamente os íons K^+ e NH_4^+ , formando, respectivamente, as espécies: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BK}_{(s)}$ e $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4(s)}$. Foi obtida uma massa de precipitado de 0,6170 g. Uma nova alíquota de 50,0 mL da solução original foi alcalinizada e aquecida para remover todo o NH_4^+ . Em seguida, a solução obtida foi acidificada e tratada com $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, formando uma massa de precipitado de 0,5540 g. Determine a % em massa de NH_4Cl e de K_2CO_3 na amostra sólida original.

Dados: Massas molares – $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,492 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 = 138,21 \text{ g mol}^{-1}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BK} = 358,33 \text{ g mol}^{-1}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 = 337,27 \text{ g mol}^{-1}$.

3ª QUESTÃO: Para determinar o teor de KClO_3 em uma amostra de um explosivo, o seguinte procedimento foi adotado:

i) Uma massa de 2,1510 g da amostra foi solubilizada em um volume final de 250,0 mL com água destilada;

ii) Um volume de 20,0 mL da solução formada, recebeu a adição de 50,0 mL de uma solução contendo o íon Fe^{2+} em concentração analítica (c_A) $0,0975 \text{ mol L}^{-1}$.

iii) O excesso de solução de Fe^{2+} foi titulado com uma solução de Ce^{4+} em c_A $0,0843 \text{ mol L}^{-1}$, sendo gasto um volume de 11,5 mL. Pede-se:

(a) Mostre as duas reações químicas envolvidas, corretamente balanceadas.

(b) Calcule a % (m/m) de KClO_3 na amostra de explosivo.

Dados: Pares redox envolvidos - $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$; $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$; Massa molar do $\text{KClO}_3 = 122,50 \text{ g mol}^{-1}$.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

BLOCO C – QUÍMICA INORGÂNICA

1ª QUESTÃO: As energias de formação de rede para alguns sólidos iônicos são dadas na tabela abaixo. Todos eles apresentam a estrutura do sal-gema.

	Composto	Energia de Rede (kJ/mol)
1	ScN	-7.547
2	MgO	-3.795
3	CaO	-3.414
4	LiF	-1.030
5	KCl	-701

Pede-se:

- (a) Defina energia de formação de rede.
- (b) Explique a ordem dos valores de energia de rede observados na tabela acima relacionando-a com a força da ligação iônica.
- (c) Coloque as espécies abaixo em ordem crescente de raio iônico e justifique através da carga nuclear efetiva:
 - (i) N^{3-} , O^{2-} e F^{-}
 - (ii) K^{+} e Na^{+}
 - (iii) K^{+} e Ca^{2+}
- d) O ponto de fusão do cloreto de potássio é $773\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto que para o cloreto de hidrogênio é $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$. Explique a razão desta grande diferença.

2ª QUESTÃO: Uma explosão é um processo caracterizado por súbito aumento de volume e grande liberação de energia, geralmente acompanhado por altas temperaturas, produção de gases e forte estrondo. Para apresentar uma reação mais exotérmica, um explosivo deve ser instável, ou seja, deve ter ligações químicas fracas e decompor-se em moléculas com ligações muito fortes. Muitos destes explosivos são projetados para compor os produtos gasosos N_2 , CO e CO_2 .

- (a) Utilize a estrutura de Lewis para explicar porque estes produtos possuem ligações fortes. Qual hibridação dos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio em cada espécie?
- (b) Explique pelo modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) porque diferentemente da molécula de CO_2 , a molécula de SO_2 é polar. Identifique os ângulos de ligações nas duas moléculas indicando se há ou não desvio dos valores teóricos previstos pela VSEPR.
- (c) Desenhe o diagrama de energia dos orbitais moleculares para o CO e determine a ordem de ligação desta espécie segundo a teoria dos orbitais moleculares. Determine se molécula é paramagnética ou diamagnética. Dica: A estrutura dos orbitais moleculares de CO é semelhante à do N_2 .

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

3ª QUESTÃO: Complexos de cromo (III) são sempre octaédricos enquanto complexos de cobalto (II) podem ser octaédricos ou tetraédricos.

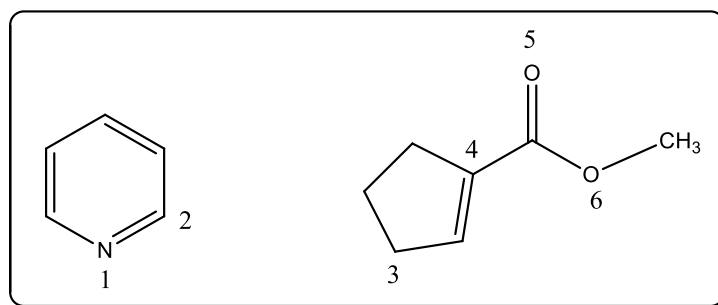
- (a) Calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) de complexos octaédricos e tetraédricos para cada caso e utilize estas informações para explicar a observação acima. Considere complexos octaédricos de spin alto para o Co(II) e $\Delta_t = 4/9\Delta_o$.
- (b) Porque o parâmetro Δ ou $10Dq$ (desdobramento do campo cristalino) para compostos tetraédricos é menor do que para compostos octaédricos?
- (c) Identifique os possíveis isômeros geométricos em complexos octaédricos do tipo $[MA_2B_4]$ e $[MA_3B_3]$ sendo A e B ligantes monodentados. Represente cada um deles com desenhos.
- (d) Muitos complexos do bloco d são paramagnéticos e o momento magnético (μ) de muitos deles, principalmente do primeiro período do bloco d, pode ser calculado pela equação *spin-only*: $\mu = \sqrt{n(n + 2)}\mu_\beta$, em que n é o número de elétrons desemparelhados e μ_β é o produto de constantes fundamentais ($eh/4\pi m_e$) conhecida como magnéton de Bohr. É possível determinar se um complexo octaédrico de Cr(II) é de spin alto ou spin baixo através da medida de seu momento magnético? Calcule o momento magnético de cada um deles. Deixe seus cálculos em função de μ_β .

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

BLOCO D – QUÍMICA ORGÂNICA

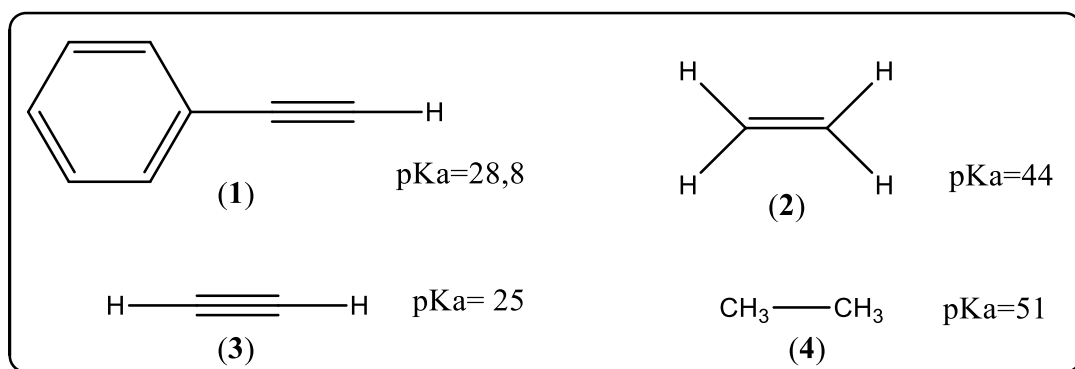
1ª QUESTÃO:

- (a) Na molécula de acetonitrila (H_3CCN) o átomo central possui qual hibridação? Qual o ângulo da ligação entre o carbono terminal, o carbono central e o nitrogênio?
- (b) Desenhe as estruturas das seguintes moléculas: CO_2 , H_2S , CCl_4 , HCl e H_2O e determine qual delas tem o maior momento dipolar e porquê?
- (c) Indique qual é a hibridação para os átomos assinalados nas estruturas abaixo:



- (d) A acidez é uma propriedade que pode ser relacionada aos tipos de orbitais envolvidos na ligação química. Usando esta ideia:

- i) explique a diferença de acidez entre as moléculas abaixo em função dos orbitais envolvidos:

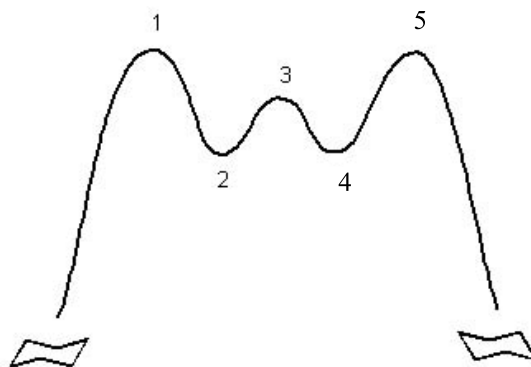


- ii) Porque o fenilacetileno (1) é cerca de 1000 vezes menos ácido que o acetileno (3)

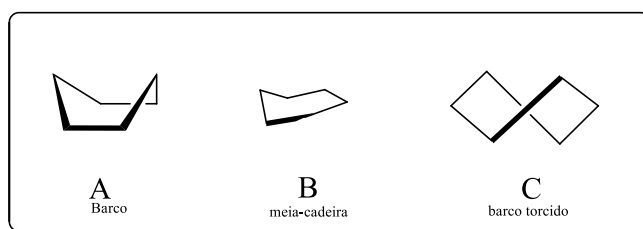
2ª QUESTÃO:

- (a) A análise conformacional do ciclohexano pode ser colocada em um gráfico da seguinte maneira:

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

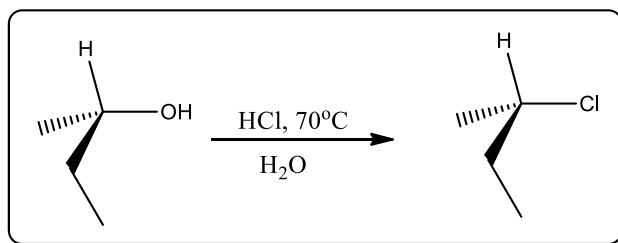


Relacione os níveis de energia do gráfico acima com as conformações propostas abaixo:

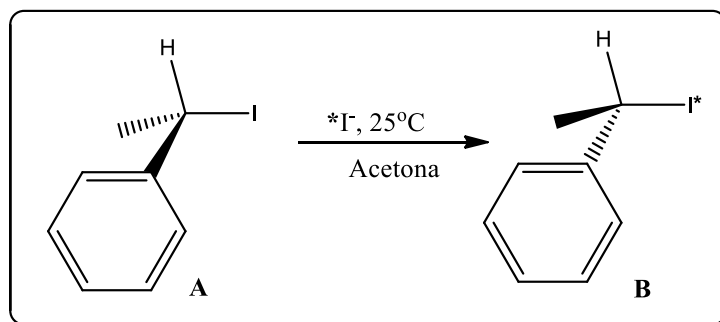


(b) Desenhe todos os estereoisômeros do 1,3-dimetilcicloexano. Defina quais são as relações estereoquímicas entre eles.

(c) O estudo da estereoquímica foi utilizado para a comprovação dos mecanismos de reação de substituição. Por exemplo: o álcool quiral (1) quando submetido a uma reação de substituição com HCl concentrado e a quente produz o cloreto (2) que não possui atividade óptica. Que conclusão podemos propor sobre o mecanismo desta reação?



(d) Na reação de substituição abaixo usando iodeto radioativo ($^{131}\text{I}^-$) como nucleófilo foi determinado que a velocidade de racemização do composto A é o dobro da velocidade de inversão (formação de B).



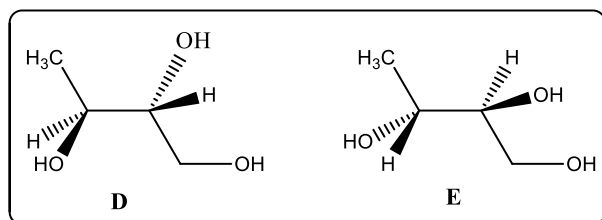
Qual a razão para que a velocidade de racemização seja o dobro da velocidade de inversão? Qual tipo de mecanismo de reação pode ser proposto baseado nestas observações? Qual deve ser a atividade óptica do produto final?

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

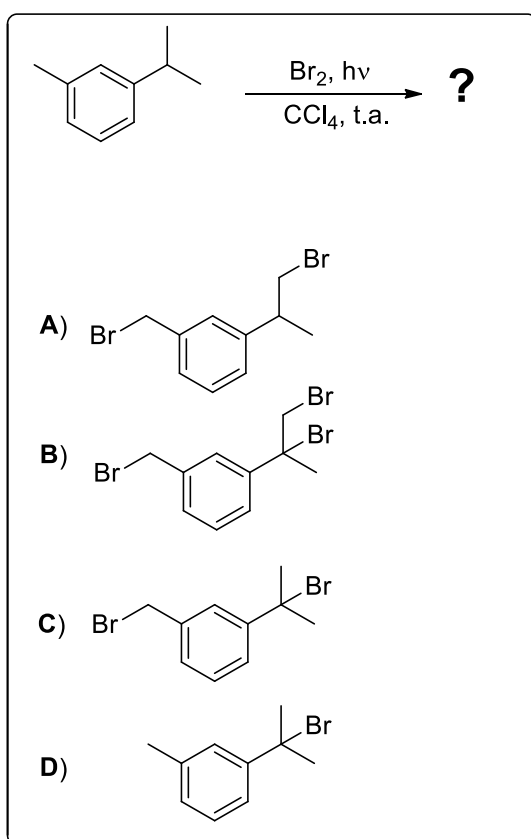
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016

3ª QUESTÃO:

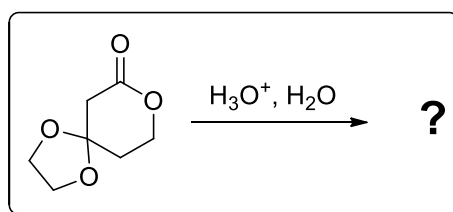
(a) Usando o sistema de nomenclatura de Cahn, Ingold e Prelog, atribua a configuração absoluta de todos os centros de quiralidade para as moléculas abaixo. Qual é a relação estereoquímica entre elas?



(b) Na reação abaixo qual é o produto formado? Justifique sua escolha.

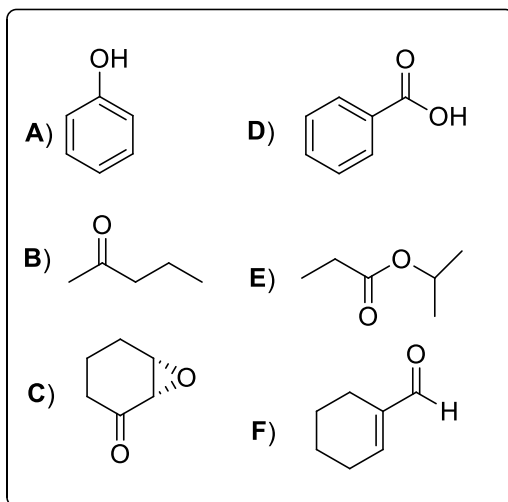


(c) Qual é o produto de hidrólise total do composto abaixo?



(d) Identifique as funções químicas presentes nas moléculas abaixo:

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2016



Quais delas possuem hidrogênios ácidos com $pK_a < 15,7$?

QUÍMICA

CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Com massas atômicas referidas ao isótopo 12 do Carbono

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1 H 1,01	2 He 4,00											3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9												
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	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 79,0	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 96,0	43 Tc (99)	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106	47 Ag 108	48 Cd 112	49 In 115	50 Sn 119	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131		
55 Cs 133	56 Ba 137	Série dos Lantanídeos	72 Hf 179	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 201	81 Tl 204	82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)		
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Série dos Actínídeos	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub								

Série dos Lantanídeos												
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm (147)	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm
71 Lu	70 Yb	173 No	102 Lr	257 No	256 Md	253 Fm	253 Es	251 Cf	247 Bk	247 Cm	243 Am	242 Pu
238 U	238 Pu	238 Pa	238 U	238 Pu	238 Am	238 Cm	238 Bk	238 Cf	238 Es	238 Fm	238 Md	238 No

Série dos Actínídeos												
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md
227 Lr	257 No	256 Md	253 Fm	253 Es	251 Cf	247 Bk	247 Cm	243 Am	242 Pu	242 Pa	242 U	238 Th

Número Atômico	
Símbolo	
Massa Atômica	
() = Nº de massa do isótopo mais estável.	