



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 2017**

24 de julho de 2017

INSTRUÇÕES:

- Coloque o seu **código** em todas as folhas de respostas.
- **Não escreva o seu nome** nas folhas de questões e nem nas folhas de respostas, e não se identifique nelas de nenhuma forma a não ser pelo código apresentado ao final destas instruções. Qualquer outro símbolo, palavra, marca ou sinal que possa levar à sua identificação lhe conferirá nota zero na prova escrita.
- 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.

Código do Candidato: _____

CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

Com massas atômicas referidas ao isótopo 12 do Carbono

1 IA																	18 VIIIA
1 H 1,01	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	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	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	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	57-71 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)	89-103 Série dos Actinídeos	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

Série dos Lantanídeos

57 La 139	58 Ce 140	59 Pr 141	60 Nd 144	61 Pm (147)	62 Sm 150	63 Eu 152	64 Gd 157	65 Tb 159	66 Dy 163	67 Ho 165	68 Er 167	69 Tm 169	70 Yb 173	71 Lu 175
------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Série dos Actinídeos

89 Ac (227)	90 Th 232	91 Pa (231)	92 U 238	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)
--------------------------	------------------------	--------------------------	-----------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Número Atômico

Símbolo

Massa Atômica

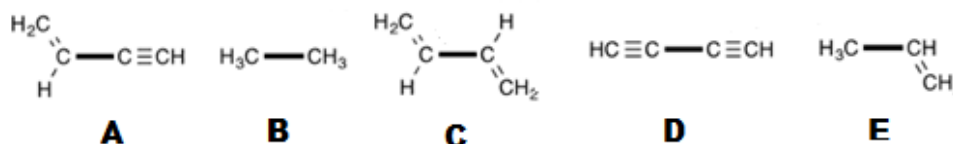
() = Nº de massa do isótopo mais estável

BLOCO A – QUÍMICA ORGÂNICA

Código do Candidato: _____

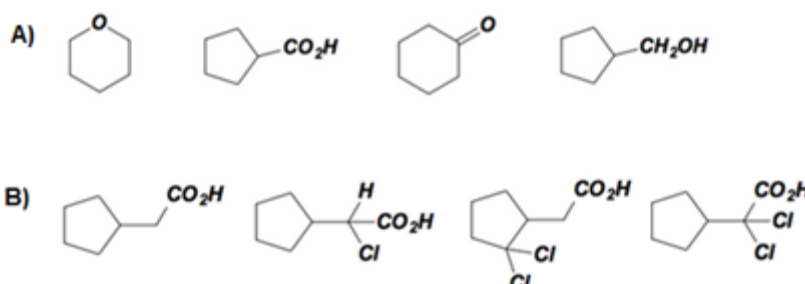
1ª QUESTÃO:

1A) Coloque em ordem crescente de comprimento de ligação, as ligações sigma C-C em destaque nos compostos abaixo. Justifique a ordem apresentada usando conceitos de ligação química.



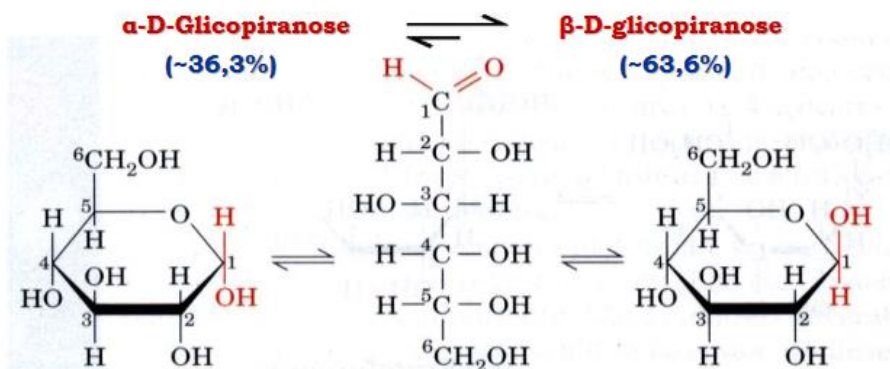
1B) Carbocátions e carbânions são considerados os principais intermediários em reações orgânicas iônicas. **I)** Defina quimicamente o que são carbocátions e carbânions? **II)** Quantos elétrons de valência possuem os átomos de carbonos para cada uma das espécies? **III)** Qual a hibridização que o átomo de carbono possui nessa situação? **IV)** Qual sua geometria? **V)** Justifique sua reatividade?

1C) Coloque em ordem decrescente de acidez, os compostos apresentados em cada uma das linhas abaixo. Justifique sucintamente sua resposta.



2ª QUESTÃO:

A glicose é uma aldose, que, ao ciclar-se, gera 36,3% de α -D-glicopiranosose e 63,6% de β -D-glicopiranosose, representados abaixo na projeção de Haworth. Sabendo que **em sua configuração e conformação mais estável** a D-glicopiranosose apresenta todos os grupos mais volumosos em posição equatorial, pede-se:



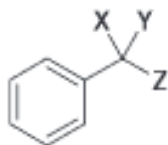
- Qual a forma cíclica mais estável para a D-glicopiranosose, α ou β ? Justifique.
- Represente o equilíbrio conformacional (conformação cadeira) para a forma cíclica mais estável para a D-glicopiranosose.
- Os compostos α -D-glicopiranosose e a β -D-glicopiranosose pertencem a qual classe de estereoisômeros?
- Atribua à configuração absoluta para os estereocentros C-2 e C-3 da molécula da glicose, na sua forma aberta, representada na projeção de Fisher?

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017

3ª QUESTÃO:

Derivados halogenados de tolueno são hidrolisados via um processo S_N1 .



A velocidade de hidrólise depende de dois fatores: (a) a estabilidade do grupo de partida e (b) a estabilidade do carbocátion intermediário. Abaixo, a tabela apresenta as velocidades de hidrólise ($\times 10^4/\text{min}$) para derivados de tolueno e 30°C em uma mistura 50% acetona água (JACS, 73: 22 (1951))

	Z = H	Z = Cl	Z = Br
X = H, Y = Cl	0.22	2.21	31.1
X = Cl, Y = Cl	2.21	110.5	2122
X = Br, Y = Br	6.85	1803	1131

Com base nos dados apresentados, responda:

- Quem é o melhor grupo de partida? Cloreto ou brometo? Sua resposta está de acordo com o dado experimental acima?
- Um carbocátion é ou não estabilizado por um átomo de haleto ligado diretamente a ele (C^+)? Justifique
- Qual dos dois haletos usado estabiliza melhor o carbocátion formado? Explique.
- Qual fator é o mais importante na hidrólise, a estabilidade do carbocátion ou a estabilidade do grupo de partida? Explique.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017

BLOCO B – QUÍMICA INORGÂNICA

Código do Candidato: _____

1ª QUESTÃO:

O ânion ortofosfato, cuja fórmula é PO_4^{3-} , tem o fósforo como átomo central e os oxigênios são periféricos. Embora seja possível escrever a fórmula de Lewis em que todos os átomos satisfazem a regra do octeto, devido à disponibilidade de orbitais d nos elementos a partir do 3º período para expansão da camada de valência, há químicos que preferem a fórmula com 10 elétrons ao redor do fósforo. Tal procedimento é adotado para minimizar as diferenças de cargas formais entre os átomos e diminuir a energia potencial, apesar de violar a regra do octeto.

- a) Escreva a fórmula de Lewis do PO_4^{3-} de forma que haja uma ligação simples entre o fósforo e cada um dos oxigênios. Represente todos os pares de elétrons, incluindo os não compartilhados.
- b) Idem, mas de forma que haja apenas uma ligação dupla entre o fósforo e um dos oxigênios; os demais oxigênios são ligados ao fósforo por ligações simples.
- c) Em cada uma das fórmulas (a) e (b), indique a carga formal de cada átomo. Diga qual das fórmulas há menor diferença de carga formal entre os átomos. Observação: carga formal não é o estado de oxidação do átomo.
- d) Na fórmula de Lewis (b), uma das ligações é mais forte que as demais, o que contradiz a observação experimental de que as 4 ligações são equivalentes. Mostre como a ressonância ou a mesomeria poderia conciliar a fórmula com a observação.
- e) Preveja a geometria do ortofosfato segundo a Teoria da Repulsão de Pares Eletrônicos de Valência.

2ª QUESTÃO:

De uma forma simplificada, pode-se dizer que a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) é uma extensão dos Orbitais Atômicos (OA), com a diferença de que as funções de ondas descrevem a distribuição da densidade de probabilidade eletrônica ao redor de mais de um núcleo atômico. No método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA), considera-se que os Orbitais Moleculares (OM) podem ser gerados através da combinação linear entre os orbitais de cada átomo de energia e simetria apropriadas. Nesta questão, considere a aplicação da TOM para uma molécula X_2 composta por dois átomos idênticos X, cuja camada de valência é formada pelos OA 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

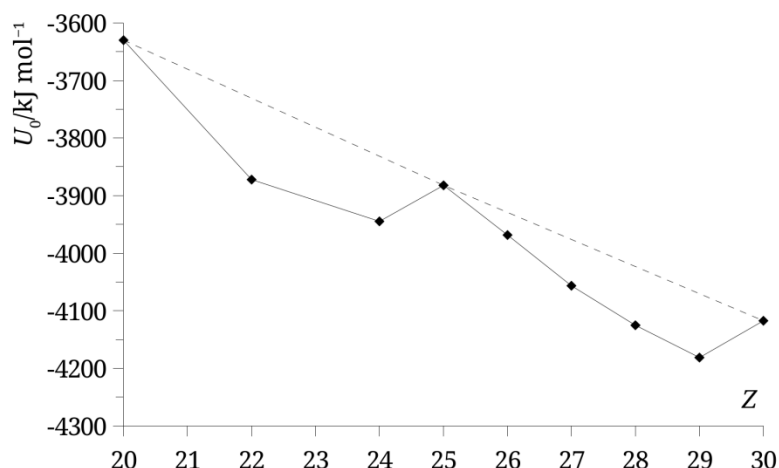
- a) Faça desenhos esquemáticos representativos das combinações de OA dos átomos X para produzir os OM.
- b) Faça um diagrama de energia dos OM desenhados em (a).
- c) Quais dos OM reforçam a ligação entre os átomos X, isto é, são ligantes? E quais são anti-ligantes?
- d) O dióxigênio apresenta diferentes comprimentos de ligação dependendo de seu estado de oxidação: $l(\text{O}_2^+) = 112$ pm, $l(\text{O}_2) = 121$ pm e $l(\text{O}_2^-) = 135$ pm, $l(\text{O}_2^{2-}) = 149$ pm. Como explicar esta observação através da TOM?
- e) Dos diferentes estados de oxidação do dióxigênio em (d), quais são paramagnéticos e quais são diamagnéticos? Justifique a sua resposta.

3ª QUESTÃO:

A energia reticular (U_0) é a energia liberada quando uma rede cristalina é formada a partir de íons no estado gasoso. O gráfico abaixo sumariza os valores de U_0 para a formação do cloreto do cátion metálico bivalente por meio da reação $\text{M}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{MCl}_2(\text{s})$, para metais que incluem a série de transição 3d.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017



- a) Por que a reação torna-se mais exotérmica (isto é, U_0 diminui) conforme aumenta o número atômico (Z) do metal? Discuta com base na periodicidade das propriedades dos elementos químicos.
- b) Considerando que os cloretos estão complexados no íon metálico em geometria octaédrica, quais seriam os valores de EECL (Energia de Estabilização de Campo Ligante) para cada um dos metais de Z entre 20 a 30? O cloreto é um ligante de campo fraco na série espectroquímica, portanto a configuração *spin* alto será predominante.
- c) Se não houvesse algum efeito de diminuição de energia como a EECL, esperar-se-ia que o gráfico acima formasse uma curva suave e contínua. Quais dos metais possuem EECL nulo? Como isto reflete na posição de seu U_0 no gráfico?
- d) Quanto maior for o valor de EECL, maior será o desvio de seu U_0 em relação ao valor esperado. Quais metais possuem o maior valor de EECL? Como isto influencia no valor de seu U_0 ?
- e) O metal de $Z=29$ apresenta um valor anormalmente baixo de U_0 , mesmo que se considere a EECL. Neste caso, explica-se a anomalia com o Teorema de Jahn-Teller. De que se trata este teorema e como se pode explicar esta observação?

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017

BLOCO C – QUÍMICA ANALÍTICA

Código do Candidato: _____

1ª QUESTÃO:

Em um litro de uma solução tampão contendo NH_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e NH_4Cl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ foi adicionado 1 mL de uma solução 10 molL^{-1} de HCl. Desconsidere a variação de volume. Calcule:

- (a) O pH da solução tampão antes da adição de HCl
- (b) O pH da solução tampão após a adição de HCl
- (c) Comparativamente, o pH de 1L de água pura (25°C) após a adição dessa quantidade de HCl
- (d) A razão $[\text{sal}]/[\text{base}]$ para que o pH fosse 1 unidade menor, em relação ao tampão sem a adição do ácido?

Dados: $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,70 \times 10^{-10}$, $K_w = 1,4 \times 10^{-14}$, $\text{pOH} = \text{p}K_b + \log([\text{sal}]/[\text{base}])$

2ª QUESTÃO:

O arsênio presente em 6,11g de uma amostra de fertilizante foi convertido à AsO_4^{3-} através de tratamento químico apropriado. A amostra foi convertida à forma líquida empregando digestão ácida e posteriormente levada à um balão volumétrico de 250mL. Uma alíquota de 50 mL foi titulada usando Ag^+ para formar o precipitado Ag_3AsO_4 . Foram necessários 25,0 mL de Ag^+ $0,102 \text{ molL}^{-1}$ para atingir o ponto de equivalência nessa titulação. Responda: (a) Qual é a massa percentual de arsênio no fertilizante? (b) Qual é a concentração em molL^{-1} de arsênio no balão de 250mL. (c) Sabendo que o arsênio no estado de oxidação +3 é cerca de 100 vezes mais tóxico que o estado +5, qual composto seria desejável que estivesse presente no fertilizante, Na_3AsO_4 ou As_2O_3 ? (d) Sabendo que o limite máximo permitido para As em fertilizantes é 20 mgkg^{-1} , responda se o fertilizante analisado obedece à legislação brasileira. Dados: $\text{MM}(\text{As}):75 \text{ g/mol}$, $\text{MM}(\text{O}):16 \text{ g/mol}$, $\text{MM}(\text{Ag}):108 \text{ g/mol}$

3ª QUESTÃO:

Uma amostra geológica contendo somente FeCl_3 e AlCl_3 pesa 5,82g. Os cloretos presentes nessa amostra foram convertidos à óxidos hidratados e a amostra foi então calcinada em um cadinho vazio que pesava 19,82g. Após a calcinação obteve-se Fe_2O_3 e Al_2O_3 e a *mistura de óxidos+cadinho* pesou 22,36g. (a) Calcule a porcentagem (m/m) de Fe e Al presente na amostra original. (b) Calcule a concentração em molL^{-1} de Fe e Al, sabendo-se que a mistura de óxidos foi digerida com ácidos apropriados e convertida a uma solução de 500mL de volume. Dados: $\text{MM}(\text{Al}):26,98 \text{ g/mol}$, $\text{MM}(\text{Cl}):35,45 \text{ g/mol}$, $\text{MM}(\text{Fe}):55,85 \text{ g/mol}$, $\text{MM}(\text{O}):15,997 \text{ g/mol}$

BLOCO D – FÍSICO-QUÍMICA

Código do Candidato: _____

1ª. QUESTÃO: Foi acompanhada a reação abaixo pelo consumo de A. Os dados obtidos foram plotados de formas diferentes a fim de determinar a ordem de reação e estão mostrados na Figura 1.

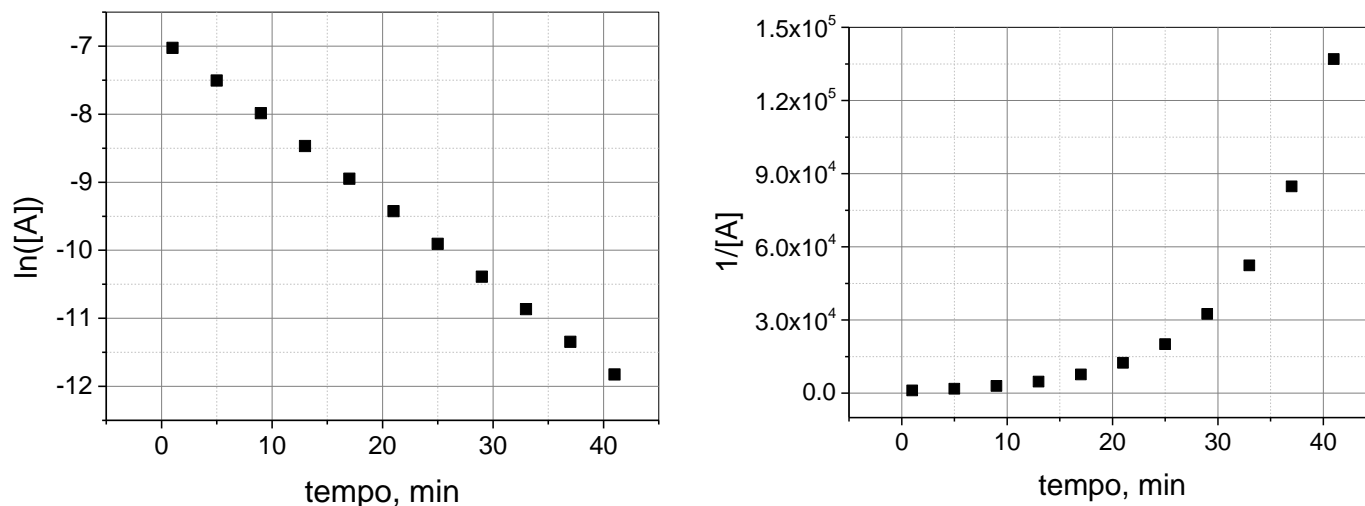


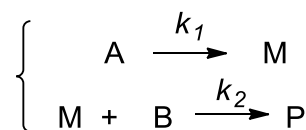
Figura 1 – Dados cinéticos obtidos para reação mostrada acima, sendo que [A] corresponde a concentração de A em mol L⁻¹.

Com base na Figura 1, **RESPONDA:** **a-**) Qual é a ordem da reação acompanhada? Justifique. **b-**) Determine a constante de velocidade com as unidades apropriadas. **c-**) Quanto tempo levaria para consumir 95% do reagente A? **d-**) Considere dois possíveis mecanismos (i e ii) para essa reação:

i) Uma etapa única



ii) Duas etapas



Ainda, sabendo que o experimento poderia ser conduzido sob duas condições experimentais: (iii) Quando a concentrações dos reagentes é igual [A]=[B] e (iv) Quando a concentração de um dos reagentes está em excesso [B] >>[A]. Correlacione qual mecanismo (i ou ii) com qual condição experimental (iii ou iv) seria compatível com os dados mostrados na Figura 1 e ordem determinada na letra (a). Justifique claramente.

Formulário:

Ordem de reação	Lei de velocidade integrada	Onde [A] _t é a concentração do reagente A no tempo “t”, [A] ₀ é a concentração do reagente A no início da reação, “k” é a constante de velocidade e “t” é o tempo.
Zero	$[A]_t = [A]_0 - kt$	
Primeira	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	
Segunda	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017

2ª. QUESTÃO: Através da equação de Clayperon, é possível prever o perfil de um diagrama de fases de um componente (pressão versus temperatura), tal apresentado na Figura 2 ao lado.

Responda:

a-) Identifique qual(is) fase(s) está (ão) presente(s) em cada ponto assinalado de i-v.

b-) Correlacione as curvas de equilíbrio da Figura 2 de acordo com a transição de fase que ocorre, identificando cada transição abaixo com a curva correspondente (**AB**, **BC** e **BD**), preenchendo o campo entre parênteses,;

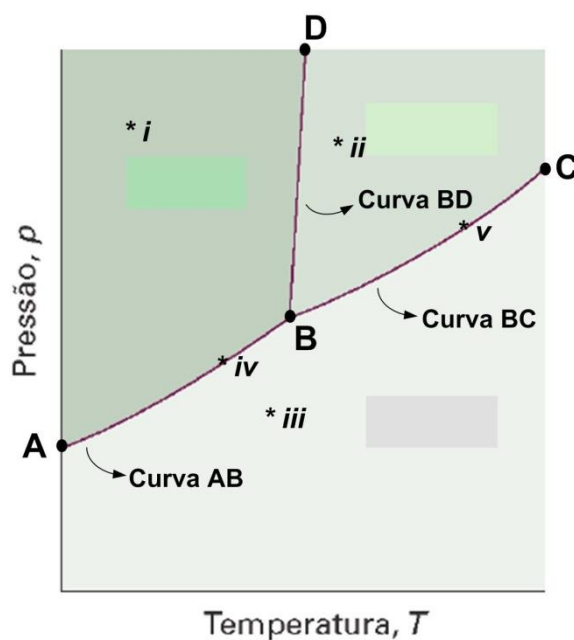


Figura 2

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Sublimação | <input type="checkbox"/> Fusão |
| <input type="checkbox"/> Condensação | <input type="checkbox"/> Ebulição |
| <input type="checkbox"/> Vaporização | <input type="checkbox"/> Congelamento |

c-) As curvas **AB**, **BC** e **BD** são descritas por três equações distintas, que estão apresentadas abaixo, onde, p é a pressão na temperatura T e p^* é a pressão na temperatura T^* . Sabendo que $\Delta H_{\text{sublimação}} > \Delta H_{\text{vaporização}} > \Delta H_{\text{fusão}}$, identifique a equação abaixo que descreve cada curva, preenchendo o campo entre parênteses com a curva (**AB**, **BC** e **BD**). Classifique ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 na ordem crescente. Justifique.

<input type="checkbox"/> $p = p^* + \frac{\Delta H_1}{T^* \Delta H_1} (T - T^*)$	<input type="checkbox"/> $p = p^* e^{-\left(\frac{\Delta H_2}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)}$
--	---

<input type="checkbox"/> $p = p^* e^{-\left(\frac{\Delta H_3}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)}$

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prova para Ingresso no Curso de Mestrado Acadêmico – Segundo Semestre de 2017

3ª. QUESTÃO: A reação de decomposição do calcário (CaCO_3) ocorre conforme apresentada abaixo, formando CaO e CO_2 .



Com base nos valores de entalpia de formação padrão e entropia molar padrão dados abaixo, **responda**:

a-) Calcule a ΔH_r° da reação acima e indique se a reação é exotérmica ou endotérmica. Justifique.

b-) Determine se a reação é espontânea em função de $\Delta S_{\text{total}}^\circ$ em 298K.

c-) Calcule ΔG_r° em 298K e 1500K.

d-) Correlacionando as respostas da letra (c) com a espontaneidade do processo, qual temperatura seria viável para obter cal (CaO) a partir da decomposição do calcário? Justifique.

Formulário:

$\Delta H_f^\circ[\text{CaCO}_3(\text{s})] = -1206,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CaO}(\text{s})] = -635,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$
 $S_m^\circ[\text{CaCO}_3(\text{s})] = 92,9 \text{ J/Kmol}$; $S_m^\circ[\text{CaO}(\text{s})] = 39,8 \text{ J/Kmol}$; $S_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = 213,74 \text{ J/Kmol}$.

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

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad ; \text{ a temperatura constante}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{vizinhança}} + \Delta S_{\text{sistema}} \qquad \text{considere a reação avaliada como o sistema}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

ΔH_f° = entalpia de formação padrão

ΔH_r° = entalpia padrão de reação

S_m° = entropia padrão molar

ΔS_r° = entropia padrão de reação

n- coeficiente estequiométrico

q_{rev} = energia transferida como calor, reversivelmente

T = temperatura

ΔG_r° = energia de Gibbs padrão de reação