



**Exame de Seleção para Ingresso no Mestrado em Química - 2008**

**Instruções:**

1. Esta prova contém 05 (cinco) questões, constituídas de itens e subitens, ficha de identificação, e é composta de 7 (sete) páginas numeradas de 1 a 6. Antes de começar a resolver as questões certifique-se de que sua prova está completa. Caso haja algum problema solicite a substituição da prova.
2. Todas as folhas com as questões de 1 a 5 contêm um espaço para resolução e deverão ser identificadas com o código da prova (capa).
3. Em cada questão encontra-se um valor, totalizando 10, 0 pontos.
4. Na página 6 desta prova contém uma tabela periódica, onde o (a) candidato (a) deverá preencher os dados de identificação e destacar o canhoto (parte inferior) que consta os dados do (a) candidato (a), pois o código de cada prova geral será o mesmo da prova específica.
5. Após o preenchimento dos dados de identificação, as capas de todas as provas serão recolhidas em envelope, que será devidamente lacrado.
6. Todas as folhas com as questões de 1 a 5 deverão ser entregues, inclusive as questões em branco.
7. Não é permitido ausentar-se da sala durante a prova.
8. É permitido o uso de calculadoras.
9. Não escreva seu nome nem assine nas folhas de respostas de sua prova, apenas coloque o código de identificação em todas as folhas de questões.
10. Só serão corrigidas as questões respondidas com canetas esferográficas pretas ou azuis e que possuam os códigos de identificação.
11. Os aplicadores não estão autorizados a dar quaisquer explicações sobre as questões da prova.
12. A prova terá duração de 03 (três) horas.

Dados de Identificação

<b>Número de Inscrição</b>	<b>Nome do(a) Candidato (a)</b>	<b>Código</b>
		<b>Actínio</b>

Teresina/PI, 08 de fevereiro de 2008.

**Questão 01.** (Valor 2,5 pontos)

Uma amostra de 2,00 moles de um gás ideal se expande isotermicamente a 22 °C, de 22,8 L até 31,7 L, (a) reversivelmente, (b) contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás e (c) livremente (contra pressão externa nula). Em cada processo, calcule o calor  $q$ , o trabalho  $w$ , a variação na energia interna  $\Delta U$  e a variação na entalpia  $\Delta H$ . Dados adicionais:  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ;  $pV = nRT$ ;  $\Delta U = q + w$ ;  $w = - \int p_{ext} dV$ ;  $H = U + PV$ ;  $T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273,15$

**Questão 02.** (Valor 2,5 pontos)

Explique:

- a) Qual o fundamento da análise gravimétrica?
- b) Qual o fundamento da análise volumétrica?
- c) Por que a análise gravimétrica é um método absoluto e a análise volumétrica é um método relativo?
- d) Por que o pH no ponto de equivalência de uma titulação de ácido forte com base forte é 7, para titulação de ácido fraco com base forte o pH é básico e para titulação de base fraca com ácido forte o pH é ácido? Apresente as equações das reações responsáveis pelo pH do meio reacional.

**Questão 03.** (Valor 1,5 pontos)

- (a) Preveja todos os possíveis produtos diclorados do isômero S do cloreto de s-butila com  $\text{Cl}_2/\text{luz}$ ;
- (b) Desenhe fórmulas estereoquímicas usando projeção de Fischer e atribuir a configuração R/S para os estereoisômeros;
- (c) Indique quais compostos têm atividade óptica.

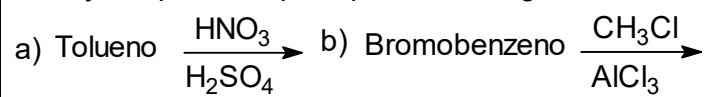
**Questão 04.** (Valor 2,5 pontos)

Responda e explique os seguintes itens:

- a) Entre os íons complexos  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , qual apresenta o efeito Jahn-Teller?
- b) Quais as ordens de ligação para as moléculas  $\text{N}_2$  e  $\text{F}_2$ ? Qual a ligação mais forte?
- c) Segundo a teoria dos orbitais moleculares, a molécula  $\text{Mg}_2$  existe?
- d) O fósforo possui maior energia de ionização do que o enxofre?
- e) Por que o raio do  $\text{Li}^+$  é muito menor que o raio do  $\text{Li}$ ? Por que o raio do  $\text{F}^-$  é muito maior que o raio do  $\text{F}$ ?

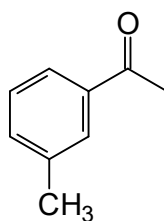
**Questão 05. (Valor 1,0 ponto)**

Preveja os produtos principais e ou reagentes necessários das seguintes reações:



c)

Benzeno





# TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

	Número atômico — 1 H 1,0																18 (0)			
	Massa atômica — 1,0																			
	1 H 1,0	2 (IIA)	3 Li 6,9	4 Be 9,0	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		
1°																				
2°																				
3°																				
4°																				
5°																				
6°																				
7°																				

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 (98)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57* La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89** Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (272)	108 Hs (270)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Nh (284)	114 Fl (289)	115 Mc (288)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,1	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

\* \*\*



Número de Inscrição	Nome do(a) Candidato (a)	Código

**PROVA ESPECÍFICA – QUÍMICA ANALÍTICA**

**Questão 01.**

O método de Mohr é largamente usado para análise de cloretos. Sobre este método, responda:

- a) Qual é o titulante?
- b) Qual é o indicador?
- c) Como é detectado o ponto final? Apresente a equação da reação.
- d) Por que é necessário realizar a titulação do branco?
- e) Como o resultado da titulação do branco é usado para o cálculo da concentração da amostra?
- f) Na titulação de uma amostra de  $\text{MgCl}_2$  (massa molecular: 92,22 g/mol) foram gastos 24,15 mL de titulante a concentração de 0,1011 mol.L<sup>-1</sup>, e para a titulação do branco, o volume de titulante consumido foi de 0,10 mL. Calcule a massa de  $\text{MgCl}_2$  na amostra.
- g) Qual a percentagem de  $\text{MgCl}_2$  se foram analisados 0,2437 g de amostra?

**Questão 02.**

Para calcular os pH para construção de uma curva de titulação de neutralização são consideradas quatro etapas:

- antes de iniciar a titulação;
- antes do ponto de equivalência;
- no ponto de equivalência;
- após o ponto de equivalência;

a) Para titulação de HCl com NaOH, para cada etapa, apresente todas as equações das reações que estão ocorrendo no meio reacional e explique qual delas é usada para o cálculo do pH.

b) Para titulação de HAc (ácido acético) com NaOH, para cada etapa, apresente todas as equações das reações que estão ocorrendo no meio reacional e explique qual delas é usada para o cálculo do pH.

**Questão 03.**

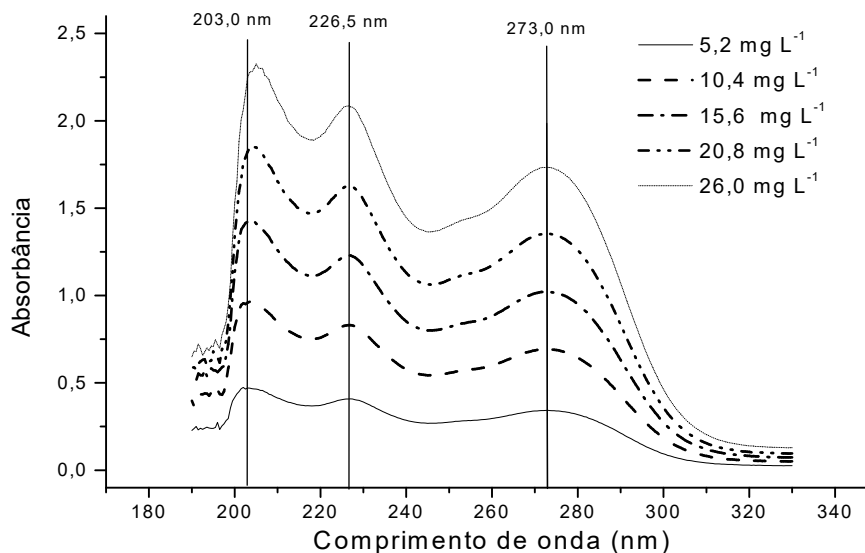
Na volumetria de neutralização é comum o uso de indicadores ácido-base, que mudam abruptamente de cor com a variação de pH, no entanto quando a solução da amostra é colorida pode ser impossível observar o ponto final da titulação, inviabilizando a análise. Uma alternativa é realizar uma titulação potenciométrica.

Responda:

- a) Qual o fundamento da titulação potenciométrica?
- b) Como é obtido o volume do ponto final através da titulação potenciométrica?
- c) O eletrodo de vidro precisa estar calibrado para a obtenção do volume do ponto final da titulação potenciométrica?

**Questão 04.**

A olanzapina ( $C_{17}H_{20}N_4S$ ), é uma droga anti-psicótica relativamente nova, pertencente à classe dos benzodiazepínicos, utilizada no tratamento de várias psicoses, dentre as quais, a esquizofrenia, e leva a uma melhor resposta sem os efeitos colaterais apresentados por outros princípios ativos. O espectro de absorção molecular da olanzapina (figura abaixo), no UV, apresenta três bandas de absorção.



Na tabela abaixo encontram-se os coeficientes de correlação das três curvas de calibração, obtidos em cada um dos máximos de absorção ( $\lambda_{max}$ ), as equações das retas, as concentrações de uma solução problema obtido a partir de cada curva de calibração e os respectivos desvios padrão.

$\lambda_{max}$	equação da reta	r	C (mg L <sup>-1</sup> )	sr (%)
203,0	$A = 0,079 + 0,08236 C$	0,99605	22,9	1,6
226,5	$A = 0,00292 + 0,0249 C$	0,99999	22,1	0,6
273,0	$A = 0,00737 + 0,06552 C$	0,99994	22,1	0,8

r = coeficiente de correlação, C = concentração da solução problema,  $s_r$  = desvio padrão relativo

Responda:

- Por que uma curva de calibração deve ser construída em  $\lambda_{max}$ ?
- Baseado nos espectros e nos dados da tabela, explique qual (ou quais) comprimento de onda pode se usado para a análise quantitativa da olanzapina.

### PROVA ESPECÍFICA – FÍSICO-QUÍMICA

**Questão 01.** Uma amostra de 3,0 moles de um gás ideal, a 200 K e 2,00 atm é comprimida reversível e adiabaticamente até sua temperatura atingir 250 K. A capacidade calorífica molar a volume constante é 27,5 J/mol K. Calcule o calor  $q$ , o trabalho  $w$ , a variação na energia interna  $\Delta U$ , a variação na entalpia  $\Delta H$ , a pressão final e o volume final. Dados adicionais:  $R = 8,314$  J/mol K;  $pV = nRT$ ;  $\Delta U = w_{ad} = nC_V\Delta T$  ;  $\Delta H = nC_p\Delta T$  ;  $C_{p,m} = C_{v,m} + R$  ;  $T/K = t/^\circ\text{C} + 273,15$ ;

$$V_f = V_i \left( \frac{T_i}{T_f} \right)^c ; c = \frac{C_{v,m}}{R}$$

**Questão 02.** Calcule as variações de entropia do sistema e das suas vizinhanças e a variação total (do universo) de entropia, quando uma amostra de 0,5 mol de nitrogênio gasoso (gás ideal), a 298 K e 1,00 atm, duplica seu volume (a) numa expansão isotérmica reversível; (b) numa expansão isotérmica irreversível contra uma pressão externa nula (zero) e (c) numa expansão adiabática irreversível. Dados adicionais:  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ;  $pV=nRT$ ;  $\Delta S = q_{rev}/T$ ;  $\Delta S_{sist} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$

**Questão 03.** Comente sobre os fundamentos e a falhas da Teoria das Colisões.

**Questão 04.** A constante de velocidade da decomposição de certa substância é de 0,00280 L/mol s a 30 °C e 0,00138 L/mol s a 50 °C. Estime os parâmetros de Arrhenius (A e  $E_a$ ) da reação. Dados adicionais:  $R= 8,314 \text{ J/mol K}$ ;  $\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ;  $T/K=t/^\circ\text{C} +273,15$

## PROVA ESPECÍFICA – INORGÂNICA

### Questão 01. (Valor 2,0 pontos)

Com base nas propriedades atômicas e tendências periódicas responda os seguintes itens:

a) Compare os três elementos: B, Al e C. Coloque os três elementos na ordem crescente de:

- raio atômico;
- energia de ionização;
- afinidade ao elétron.

b) Quem possui maior afinidade ao elétron lítio ou berílio?

c) Qual a razão dos raios dos metais dos períodos 4 e 5 possuírem valores próximos?

Observação. Para todos os itens justifique suas respostas.

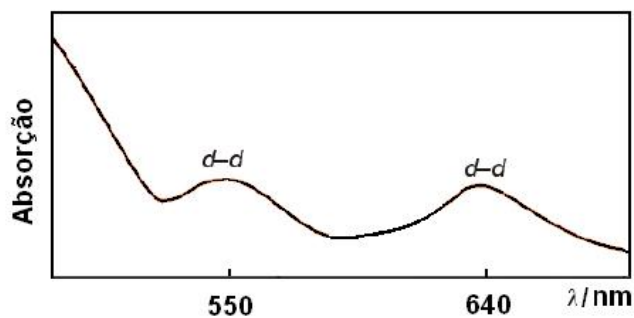


**Questão 02. (Valor 1,5 pontos)**

A magnitude do desdobramento dos orbitais d no campo cristalino depende de alguns fatores. Explique detalhadamente cada um destes fatores.

**Questão 03. (Valor 3,0 pontos)**

Observe o espectro de absorção do  $\text{Na}_3[\text{CoCl}_6]$  mostrado abaixo e responda as seguintes indagações.



Espectro de absorção na região do UV-Vis para  $\text{Na}_3[\text{CoCl}_6]$ .

- O complexo formado é diamagnético ou paramagnético? Justifique sua resposta
- Usando como referência o efeito de Jahn-Teller explique, através de diagrama, a razão para a existência destas duas bandas de absorção;
- Estas duas bandas também poderiam ser atribuídas a transições de transferência de carga metal→ligante? Justifique sua resposta;
- Sabendo-se que  $10 Dq$  corresponde a  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule a energia (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de estabilização do campo cristalino envolvida na formação do complexo em questão.

**Questão 04. (Valor 3,5 pontos)**

Analise as frequências de estiramento das ligações existentes entre o carbono-oxigênio na molécula de CO livre e coordenada aos complexos mostrados no quadro abaixo e responda as seguintes interrogações:

Compostos	Frequência em $\text{cm}^{-1}$
CO	2143
$[\text{CrCO}]_6$	2000
$\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$	1860
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{CO})_6]$	1748

- Por que a frequência do estiramento do CO coordenado, a qualquer metal, é sempre menor do que aquela observada para o CO livre?
- Dos três complexos mostrados acima o  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  é aquele que apresenta a menor frequência de estiramento para a ligação carbono-oxigênio. Por que isso acontece?
- A ordem de ligação  $\sigma$  e  $\pi$ , entre o metal e as carbonilas, nos complexos acima são diferentes? Explique sua resposta.
- Qual dos compostos acima deve apresentar a maior ordem de ligação entre o metal e carbono? Explique.

## PROVA ESPECÍFICA - ORGÂNICA

**Questão 01.** Ordene as seguintes substâncias de cada subitem de acordo com a propriedade indicada. (Valor 2,0 pontos)

**a) Ponto de ebulição:**

- a.1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- a.2) *cis*- e *trans*-but-2-eno
- a.3) Pentano e isopentano

**b) Solubilidade em água:**

- b.1) propanol e pentanol

**c) Densidade:**

- c.1)  $\text{H}_2\text{O}$ , hexano e  $\text{CHCl}_3$

**d) Acidez:**

- d.1) Fenol, ciclo-hexanol e *p*-nitrofenol
- d.2) Ácido benzóico, ácido *p*-hidroxibenzóico e ácido *p*-clorobenzóico
- d.3)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$

**e) Basicidade:**

- e.1)  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ , e  $\text{F}^-$
- e.2)  $\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{CH}_3\text{OH}$  (o  $\text{pK}_a$  do  $\text{H}_3\text{O}^+$  é -1,7 e o  $\text{pK}_a$  do  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  é -2,5)

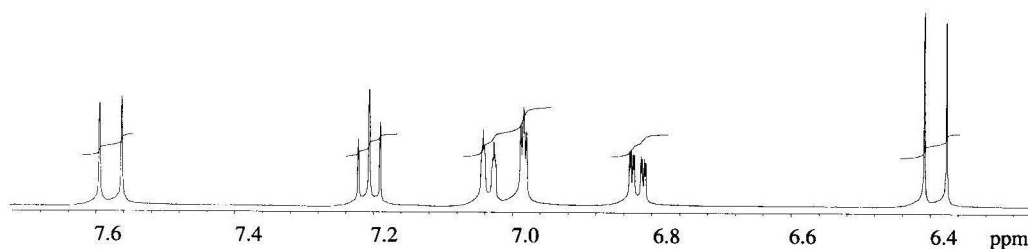
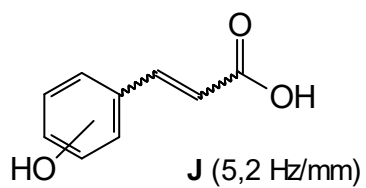
**Questão 02. (Valor 2,0 pontos)**

Escreva as equações das reações de síntese de cada um dos seguintes compostos a partir do propionaldeído (propanal) e de quaisquer outros reagentes que forem necessários.

- a) Álcool n-propílico
- b) Ácido propiônico
- c) 2-metilpentan-3-ol
- d) Propionato de n-propila

**Questão 03. (Valor 2,0 pontos)**

Atribua a estereoquímica da ligação dupla, bem como a posição do substituinte OH no composto usando valores de J calculados a partir do espectro de RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) apresentado a seguir.



**Questão 04. (Valor 2,0 pontos)**

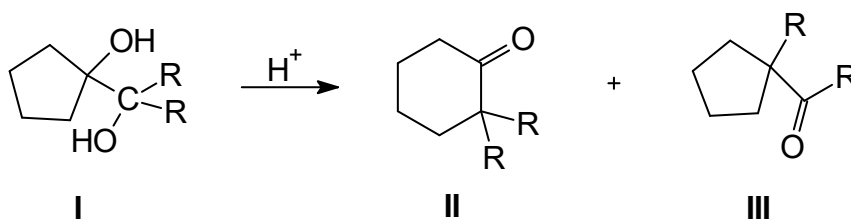
A reação do malonato de dimetila ( $C_5H_8O_4$ ) com acetaldeído (etanal) fornece um composto com fórmula molecular  $C_7H_{10}O_4$ . O espectro de RMN  $^1H$  (300 MHz) deste composto apresenta quatro sinais em  $\delta$  1,95 (d,  $J=7$  Hz, 3H), 3,75 (s, 3H), 3,84 (s, 3H) e 7,15 (q,  $J=7$  Hz, 1H). Os resultados dos espectros de RMN  $^{13}C$  totalmente desacoplado e DEPT estão apresentados no seguinte quadro.

- Determine a estrutura do composto;
- Atribua os sinais do espectro de RMN  $^1H$  à estrutura proposta;
- Esquematize o mecanismo da reação que leva à formação do produto.

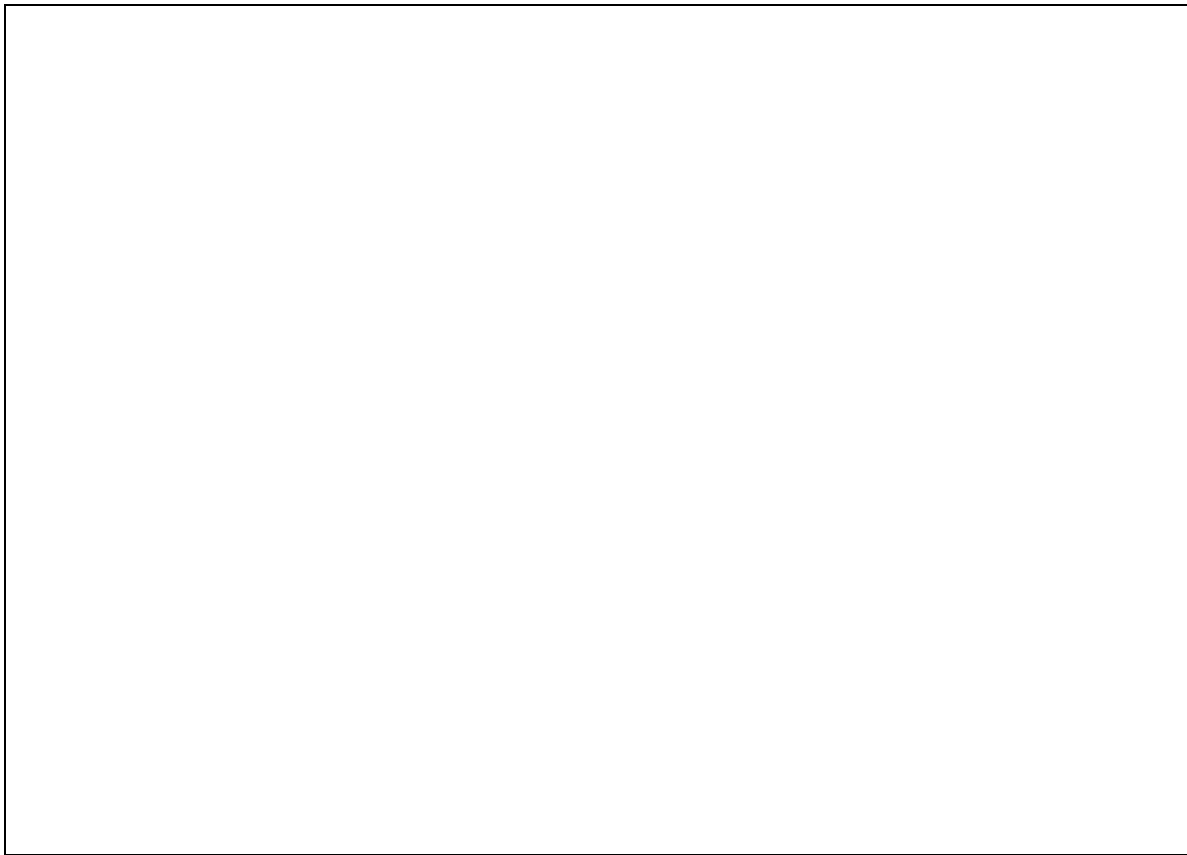
RMN $^{13}C$ normal ( $\delta$ )	DEPT 135	DEPT 90
16	Positivo	Não há pico
52,2	Positivo	Não há pico
52,3	Positivo	Não há pico
129	Não há pico	Não há pico
146	Positivo	Positivo
164	Não há pico	Não há pico
166	Não há pico	Não há pico

**Questão 05. (Valor 2,0 pontos)**

Por tratamento com ácido, I ( $R=C_2H_5$ ) produz II e III. Indique todos os passos desta transformação. Justifique o fato de I produzir apenas II, quando  $R= C_6H_5$ .

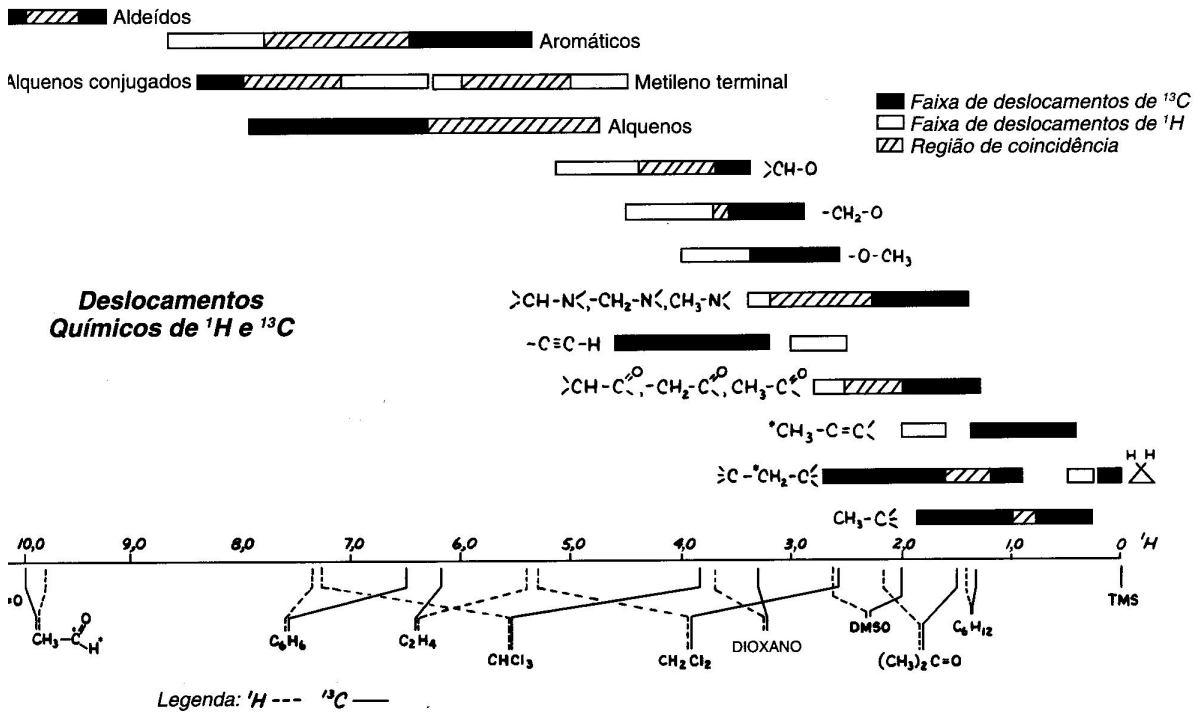






**Anexo**

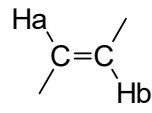
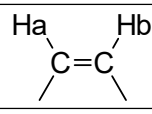
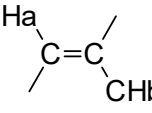
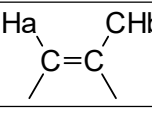
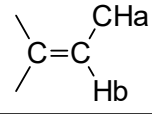
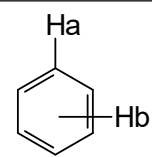
**Comparação entre os deslocamentos químicos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C**



**Deslocamentos químicos de <sup>13</sup>C**

**Constantes de acoplamento, J (em**

<b>Carbonilas</b>	$\delta_c$
Aldeídos sat.	198-220
Aldeídos $\alpha,\beta$ -insat.	178-195
Cetonas sat.	195-220
Cetonas $\alpha,\beta$ -insat.	182-210
Ácidos carboxílicos sat.	165-185
Ácidos carboxílicos $\alpha,\beta$ -insat.	159-175
Ésteres sat.	159-178
Ésteres $\alpha,\beta$ -insat.	155-170

<b>Hz) de spins de hidrogênios</b>	
CH <sub>a</sub> -CH <sub>b</sub> (rotação livre)	7
	17
	10
	1,5
	2
	7
	J( <i>orto</i> ) 9 J( <i>meta</i> ) 3 J( <i>para</i> ) 0

*Dados adaptados do Silverstein et al. 2006.*