

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EXAME DE SELEÇÃO MESTRADO- 2011**

31/01/2011

**Instruções**

Tempo de duração do Exame: 04 horas

A Prova consta de 12 (doze) questões, sendo 03 (três) questões de cada Área.

**Escolha e responda 02 (duas) questões de cada Área, num total de 08 (oito) questões.**

ÁREAS: Química Analítica, Química Inorgânica, Química Orgânica e Físico-Química.

As questões devem ser respondidas nas folhas de resposta (almoço), separadas para cada Área.

Escreva seu **nome** em todas as Folhas de Resposta;

Para o cálculo da Média Final será atribuído Peso 0,7 para a prova de conhecimentos e Peso 0,3 para o Curriculum Vitae.

Profa. Dra. Maria Helena Sarragiotto  
Presidente da Comissão de Seleção 2011

**EXAME DE SELEÇÃO DE MESTRADO 2011 - PQU**

**ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA - Escolha 02 (DUAS) Questões**

**QUESTÃO 1)**

Que quantidade de calor é necessária para a seguinte transformação do sistema: 40 g de gelo a  $-10^{\circ}\text{C}$  em vapor a  $120^{\circ}\text{C}$  ?

[Calores específicos: 1) gelo:  $0,5 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ ; 2) líquido:  $1,0 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ ; 3) vapor:  $0,5 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ ; Calor de fusão:  $1,44 \text{ kcal/mol}$ ; Calor de vaporização:  $9,72 \text{ kcal/mol}$ ]

**QUESTÃO 2)**

O ponto de congelamento da cânfora pura é  $178,4^{\circ}\text{C}$  e a sua constante criométrica  $K = 40,0^{\circ}\text{C}m^{-1}$  ( $m$  é a molalidade da solução). Determinar o ponto de congelamento de uma solução que contém 1,50 g de um composto em 35,0g de cânfora, sabendo-se que a massa molar do composto é  $125 \text{ g/mol}$ .

**QUESTÃO 3)**

Um dos caminhos para a remoção do gás metano da atmosfera segue a reação:



Esta reação apresenta uma cinética de segunda ordem, com uma energia de ativação  $E_a = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

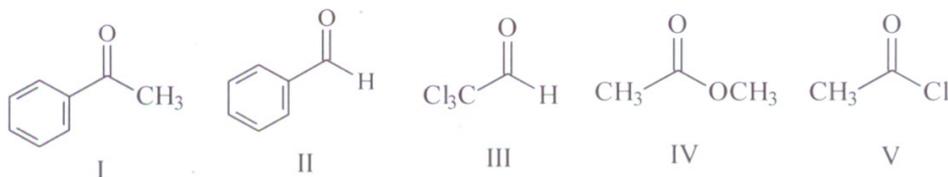
a) Escreva a equação de velocidade para a reação.

b) Se  $k = A \exp(-E_a/RT)$ , qual a razão das constantes de velocidade em um ponto da superfície da terra, onde a temperatura é  $298\text{K}$ , de um ponto à  $6 \text{ Km}$  acima da superfície do planeta, onde a temperatura é de cerca de  $260\text{K}$ ? Assuma que o fator pré-exponencial  $A$  seja independente da temperatura ( $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ ).

EXAME DE SELEÇÃO DE MESTRADO 2011 - PQU

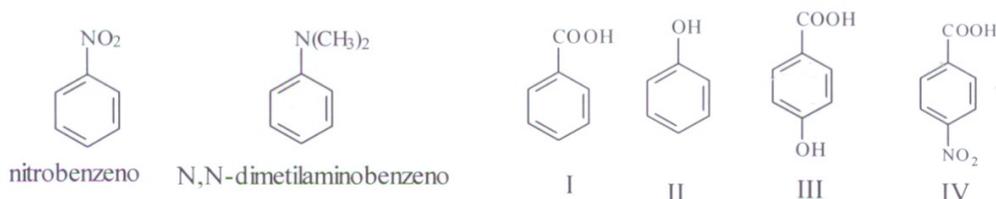
ÁREA DE QUÍMICA ORGÂNICA – Escolha 02 (DUAS) Questões

QUESTÃO 1) Escolha dois itens. Em relação aos compostos carbonilados abaixo:



- a) Explique porque, em presença de um nucleófilo ( $\text{Nu}^-$ ), os compostos **I**, **II** e **III** reagem por adição nucleofílica enquanto que **IV** e **V** reagem por substituição nucleofílica acílica.
- b) Sob catálise básica ( $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ ), a acetofenona (**I**) pode sofrer reação de condensação com aldeídos, como por exemplo, com o benzaldeído (**II**). Explique porque e mostre o produto e o mecanismo para esta reação.
- c) Os compostos I, II e III apresentam diferentes velocidades e posição do equilíbrio nas reações de adição nucleofílica. Indique e discuta a ordem de reatividade relativa entre estes compostos para a reação de hidratação (adição de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

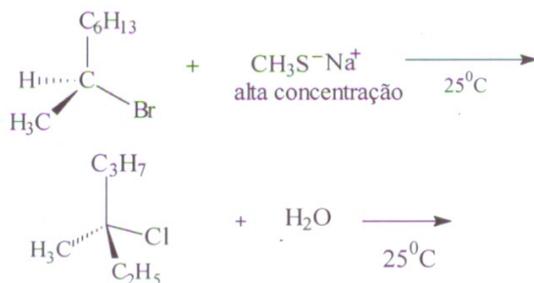
QUESTÃO 2) Considerando os benzenos substituídos abaixo:



- a) Discuta os efeitos dos grupos substituintes na reatividade do anel benzênico e na orientação da entrada de um eletrófilo ( $\text{E}^+$ ), em reações de substituição eletrofílica aromática, para o nitrobenzeno e N,N-dimetilaminobenzeno.
- b) Indique e discuta a ordem de acidez relativa para os compostos **I a IV**.

QUESTÃO 3)

As reações abaixo fornecem produtos de substituição nucleofílica via mecanismos  $\text{S}_{\text{N}}1$  ou  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Analise as condições dadas e discuta qual é o mecanismo esperado para cada caso. De o(s) produto(s) de substituição e o mecanismo detalhado (incluindo estereoquímica da reação e indicação da configuração **R** ou **S** dos estereocentros) para **UMA** das reações abaixo.



**EXAME DE SELEÇÃO DE MESTRADO 2011 - PQU**

**ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA – Escolha 02 (DUAS) Questões**

**QUESTÃO 1)**

Sabendo que a molécula de  $O_2$  é paramagnética, utilize o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para descrever a ligação em cada um dos seguintes compostos, dando a ordem de ligação:

- a) molécula,  $O_2$
- b) íon superóxido,  $O_2^-$
- c) íon peróxido,  $O_2^{2-}$
- d) Dê a ordem crescente de comprimento de ligação desses compostos. Explique.  
 $O (Z = 8)$

**QUESTÃO 2)**

- a) Desenhe as estruturas de Lewis para as espécies:  $XeF_4$  e  $NH_2^-$ .
- b) Quais as geometrias dessas espécies? Utilize a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (RPECV ou VSEPR).
- c) Estabeleça os orbitais híbridos usados pelo átomo central (hibridização).  
 $Xe (Z = 54)$ ;  $F (Z = 9)$ ;  $H (Z = 1)$ ;  $N (Z = 7)$

**QUESTÃO 3)**

Considere o íon complexo  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . Dados:  $NH_3$  = ligante de campo forte;  $Co (Z = 27)$ .

- a) O íon complexo é paramagnético ou diamagnético? Utilize a Teoria do Campo Cristalino.
- b) Fazendo uso da teoria de ligação de valência, dê a geometria e a hibridização deste íon complexo.

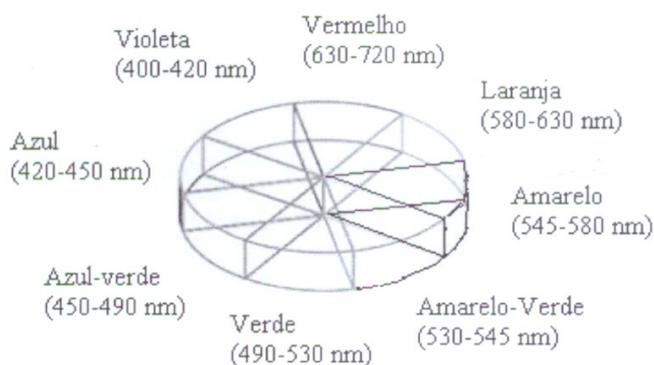
EXAME DE SELEÇÃO DE MESTRADO 2011 - PQU

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA – Escolha 02 (DUAS) Questões

QUESTÃO 1)

Alíquotas de **25,0 mL** de soluções padrões de ferro (II) foram tratadas com 1,10 fenantrolina e em seguida diluídas para **50,0 mL**. O mesmo procedimento foi realizado para alíquotas de 25,0 mL de três amostras de água. Os valores de absorbâncias lidas no comprimento de onda máximo são apresentados na tabela abaixo.

Fe (II) (mg/L)	Absorbância	Amostra	Absorbância
2,00	0.164	Amostra 1	0.107
5,00	0.425	Amostra 2	0.526
8,00	0.628	Amostra 3	0.721
12,00	0.951		
16,00	1.260		
24,00	1.582		



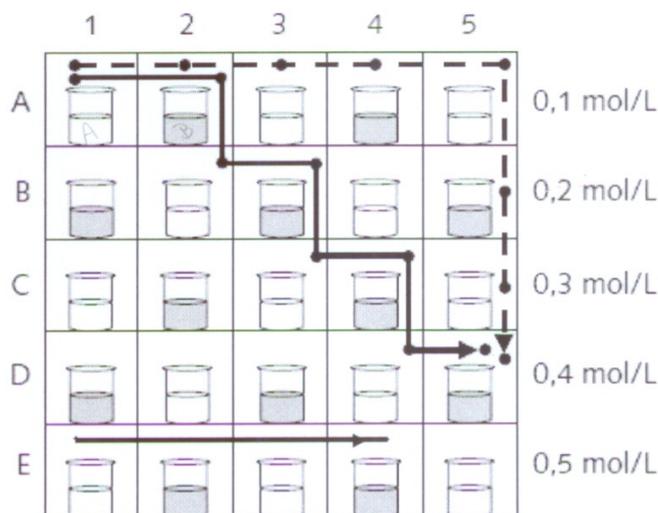
- Qual a finalidade do uso da solução de 1,10 fenantrolina?
- Considerando que as soluções apresentam uma cor avermelhada, qual deve ser a região do comprimento de onda máximo? Explique
- De acordo com os valores de absorbâncias dos padrões apresentados na tabela, qual valor deve ser descartado. Explique o por que?
- Calcule o valor de absorvidade média para soluções padrões usuais e determine a concentração de ferro (II) nas amostras de água. (Caminho óptico = 1,0 cm)

## ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA – CONTINUAÇÃO

### QUESTÃO 2)

O quadro abaixo representa uma estante onde há béqueres que contêm o mesmo volume  $V$  de solução de HCl ou de NaOH (solução diferenciada pela tonalidade cinza, no desenho). As concentrações, em mol/L, são as mesmas numa mesma linha e estão indicadas ao lado do quadro. Usando um béquer de volume suficientemente grande, pode-se nele misturar os conteúdos de vários béqueres do quadro.

- Misturando-se todas as soluções que estão no caminho indicado pela linha tracejada, indo da posição **A1** até a **D5** inclusive, a solução final será ácida ou básica? Explique.
- Qual será a concentração do ácido ou da base na solução final do item a)?
- Misturando-se todas as soluções que estão na seqüência indicada pela linha contínua, indo da **A1** até a **D5** inclusive, qual será o pH da solução final?
- Considerando agora que os béqueres (em branco) contêm ácido acético, calcule o pH da solução final obtida a partir do caminho indicado na estante E (**E1 até E4**). ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ )



### QUESTÃO 3)

Considerando o diagrama de célula abaixo:



- Desenhe a célula eletroquímica, indique o cátodo e ânodo, e escreva as semi-reações e a reação global.
- Calcule o potencial da célula eletroquímica e responda se a mesma é eletrolítica ou galvânica.

Dados:  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$ ; Equação:  $E = E^\circ - (0,0592/n) \cdot \log(Q)$