



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

**EXAME SELETIVO PARA INGRESSO
NO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA – 2013**

INSTRUÇÕES:

- Utilizar caneta esferográfica AZUL ou PRETA.
- PREENCHA a ficha de identificação abaixo.
- UTILIZE os espaços em branco para responder as questões.
- A identificação na folha de resposta será feita exclusivamente através do número de sua inscrição.
- QUALQUER outro tipo de identificação na folha de resposta, implicará na ANULAÇÃO automática da sua questão.

Nº de Inscrição: _____

Nome do candidato: _____

Assinatura: _____

Tabela Periódica dos Elementos

1A																										8A	
1	H																									2	
3	Li																									4	He
11	Na																									18	Ar
19	K																									36	Kr
27	Co																									44	Ru
35	Rb																									52	Te
43	Y																									60	Nd
51	Cs																									68	Er
59	Ba																									76	Tm
67	Fr																									84	Po
71	Ra																									90	Th
79	Ac																									98	Cf
81	La																									100	Fm
83	Ce																									102	No
85	Pr																									104	Md
87	Nd																									106	Lr
89	Pm																									108	Og
91	Sm																									110	Ds
93	Eu																									112	Cn
95	Gd																									114	Uuq
97	Tb																									116	Uup
99	Dy																									118	Uuh
101	Ho																									120	Uus
103	Er																									122	Uuo
105	Tm																									124	
107	Yb																									126	
109	Lu																									128	

www.tabelaperiodicacompleta.com

Questão 01: (1,0 ponto)

Pela definição da primeira lei da termodinâmica e das equações diferenciais de energia interna $U(T, V)$ e da entalpia $H(T, P)$, mostre que:

$$C_p - C_v = nR$$

Questão 02: (1,5 ponto)

Use a equação de van der Waals para calcular o trabalho mínimo requerido para expandir, isotermicamente, 1 mol de gás carbono de volume $0,100 \text{ dm}^3$ para 100 dm^3 a 273 K . Compare e discuta o resultado assumindo a condição de idealidade para o gás. **Dados:** $a = 0,366 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$; $b = 42,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Questão 03: (1,0 ponto)

- (a) Sabendo-se que a força de interação entre íons pode ser determinada pela entalpia de rede, construa, mostrando todas as etapas, o ciclo de Born-Haber para o óxido de cálcio e mostre teoricamente como se poderia encontrar a entalpia de formação do óxido em questão.
- (b) Considerando-se que os óxidos de bário e de magnésio possuem arranjos de íons similares no retículo cristalino. Explique, detalhadamente, porque a energia de rede do MgO ($3.850 \text{ kJ mol}^{-1}$) é maior do a do BaO ($3.114 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Questão 04: (1,5 ponto)

Usando argumentos das teorias de ligações químicas, aplicadas aos compostos de coordenação, responda os seguintes questionamentos:

- (a) Sabendo-se que o complexo $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ é diamagnético, é possível inferir com base nos argumentos da teoria de ligação de valência, sobre a geometria molecular desse complexo? Justifique.
- (b) O íon cobre (II) tem configuração de estado fundamental igual a t_{2g}^6, e_g^3 o que remete a uma estrutura octaédrica. Entretanto esta configuração é fortemente sujeita a um efeito de distorção tetragonal (efeito de John-Teller), ou seja, a estrutura dos complexos de Cu(II) sofrem um desvio da geometria octaédrica, tendendo a um alongamento tetragonal na maioria dos casos. Sabendo-se que o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sofre o efeito de John-Teller, quantas bandas seriam esperadas teoricamente, proveniente apenas de transições d-d, num espectro de absorção, obtido de uma solução aquosa deste íon complexo, na região do uv-visível? Utilize o diagrama de níveis de energia sofrendo alongamento ao longo do eixo z, para fundamentar sua resposta.
- (c) Preencha os diagramas de níveis de energia (Figura 1a e b) e encontre a ordem de ligação σ e π , entre o metal e cada ligante, no íon complexo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$.

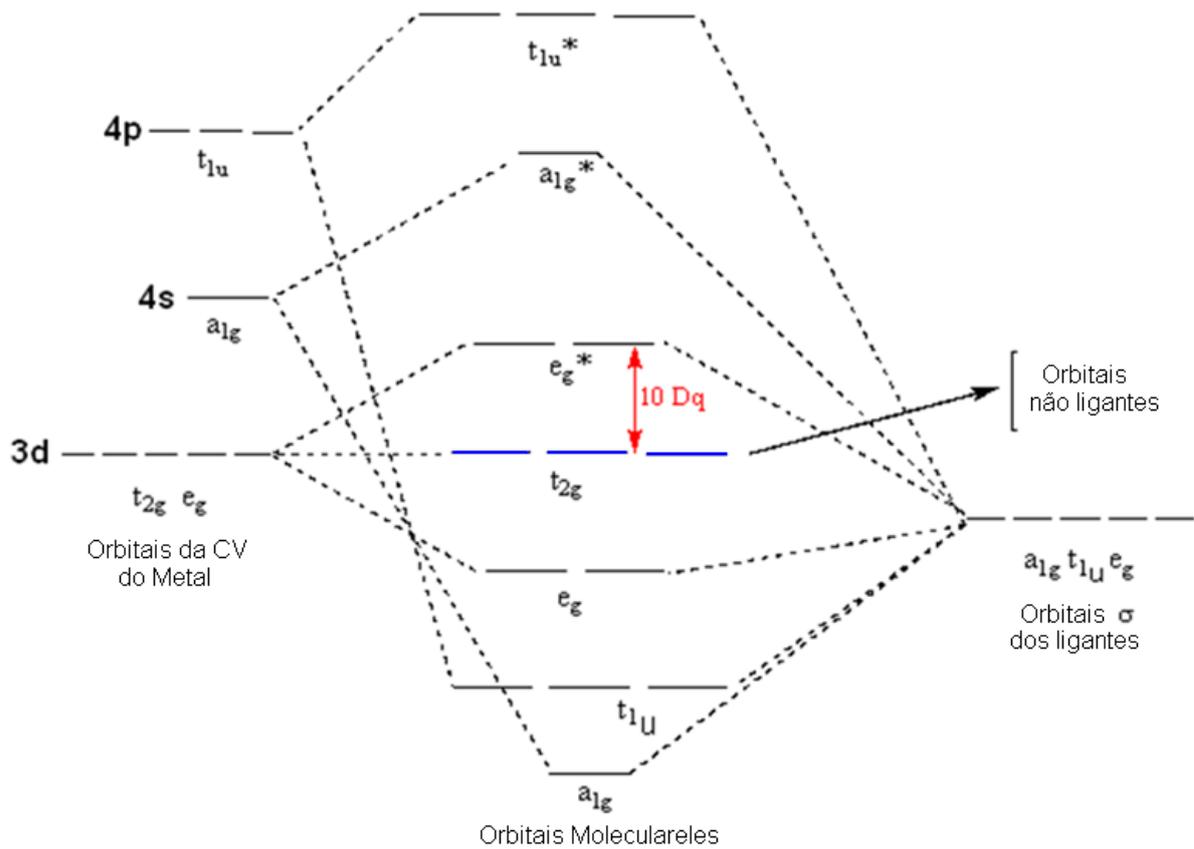


Figura 1a. Diagrama de níveis de energia, de um composto octaédrico, envolvendo apenas os dos orbitais σ

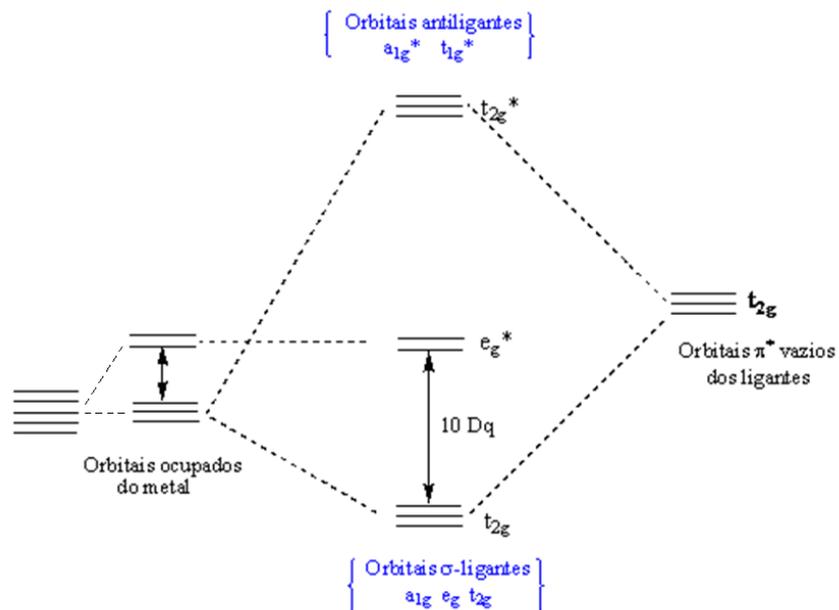
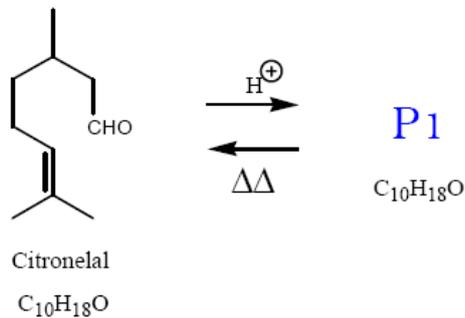


Figura 1b. Diagrama de níveis de energia, de um composto octaédrico, envolvendo apenas os dos orbitais π .

Questão 05: (1,0 ponto)

Um monoterpeno denominado citronelal (Espectro de IV. Figura 2) pode ser isolado em grandes quantidades da erva-cidreira (capim-limão), e apresenta atividade óptica. Tratado com ácido em certas condições, o citronelal sofre uma transformação formando vários estereoisômeros e outros subprodutos. Um dos produtos principais (simbolizado por **P1**) apresenta o espectro de infravermelho mostrado na Figura 3. Aquecendo fortemente o produto **P1**, obtém-se de volta o citronelal. Com base no que foi dito, responda as seguintes questões:



Espectro de citronelal.

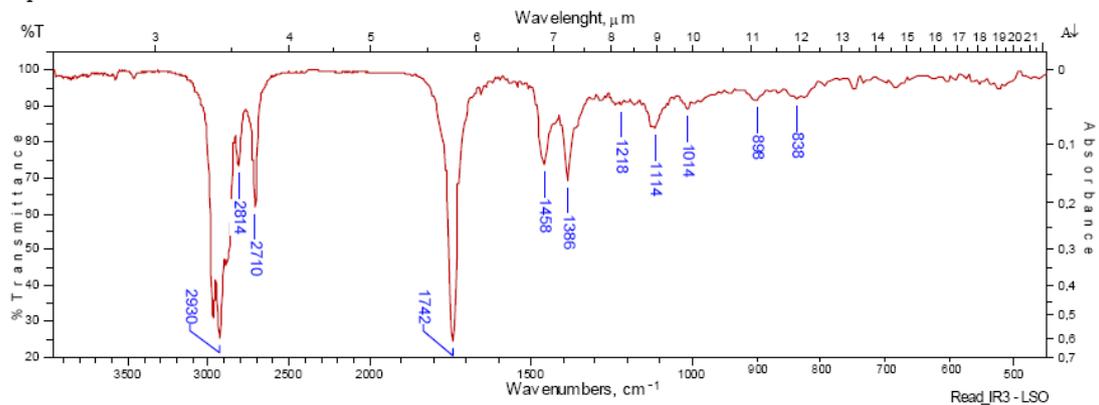


Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho de citronelal

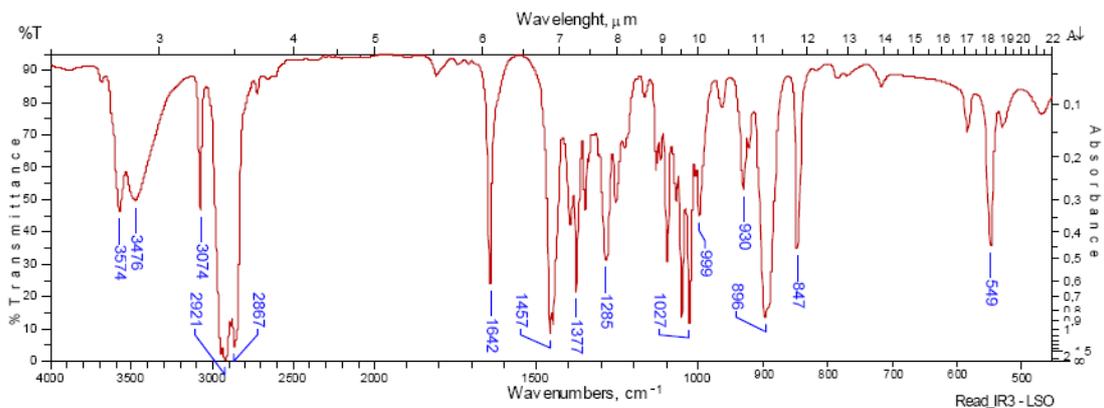


Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho de **P1**

- Deixando de lado a estereoquímica, proponha uma estrutura para **P1** mostrando um mecanismo reacional para a sua obtenção.
- Mostre a conformação em cadeia mais estável do produto de hidrogenação catalítica completa para **P1** e seu nome sistemático (IUPAC). Justifique por que a conformação proposta é a mais estável.
- Como a espectroscopia de I.V poderia ser usada para comprovação da reação de hidrogenação catalítica de **P1**? Justifique sua resposta.
- O produto da hidrogenação catalítica de **P1** será opticamente ativo? Justifique sua resposta.
- Que reagente (s) você utilizaria para reduzir completamente o citronelal? Justifique sua resposta.
- Mostre mecanisticamente a formação do citronelal pelo aquecimento de **P1**.

Questão 06: (1,5 ponto)

Por destilação a vapor das folhas de uma certa planta foi obtido um óleo essencial. Desse óleo foi isolado um composto puro consistindo em cristais brancos de ponto de fusão 41-43 °C, ponto de ebulição 212 °C, e apresentando atividade óptica com $[\alpha]_D^{18} = -50^\circ$ (10% em etanol). Os cristais têm um cheiro forte e agradável e são pouco solúveis em água, muito solúveis em álcool, clorofórmio, éter, éter de petróleo etc. Análise elementar deu o seguinte resultado: C 76,91%; H 12,88%. Os dados espectrais estão mostrados abaixo (Figuras 4 a 8).

Responda as seguintes questões:

- Determine a fórmula mínima e molecular do composto.
- Determine o índice de deficiência de hidrogênio (IDH) do composto.
- Deduza a fórmula estrutural e indique nos espectros de massa, IV., RMN ^1H e ^{13}C os principais sinais que o levaram a deduzir a tal estrutura.

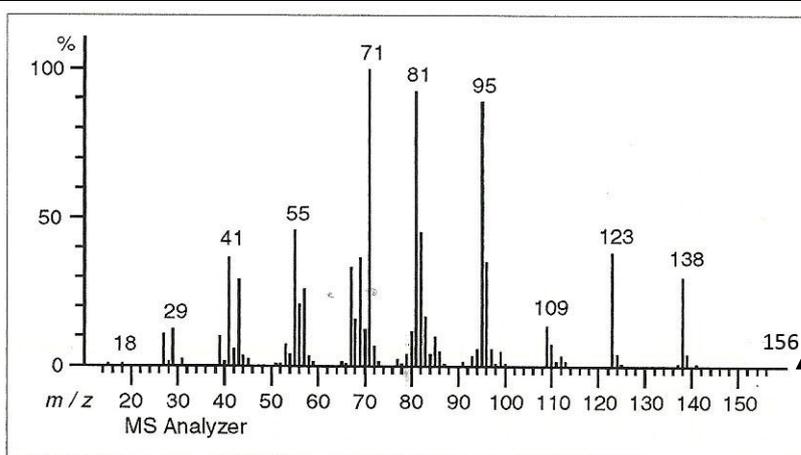


Figura 4. Espectro de massas da amostra

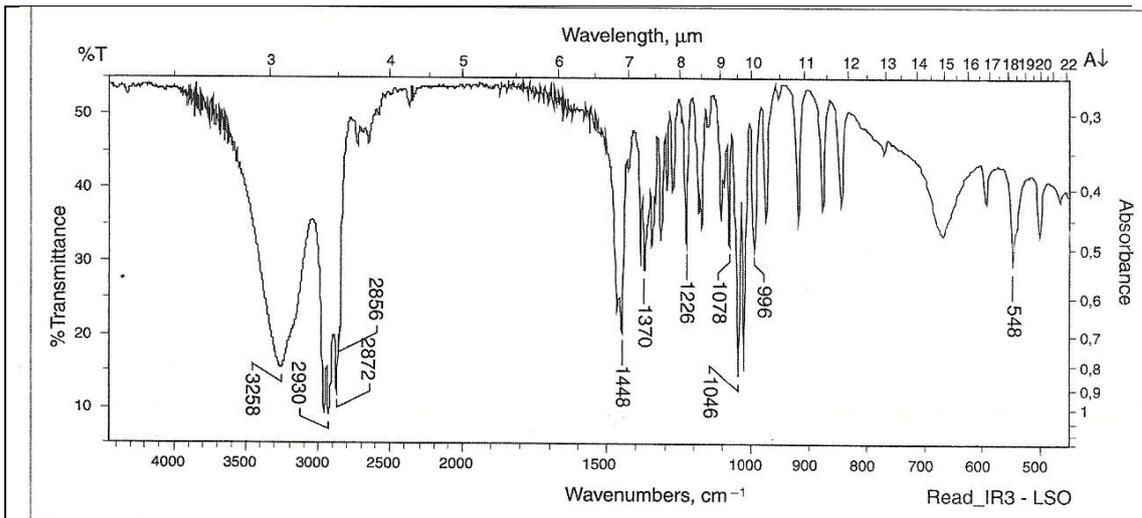


Figura 5. Espectro de Infravermelho da amostra

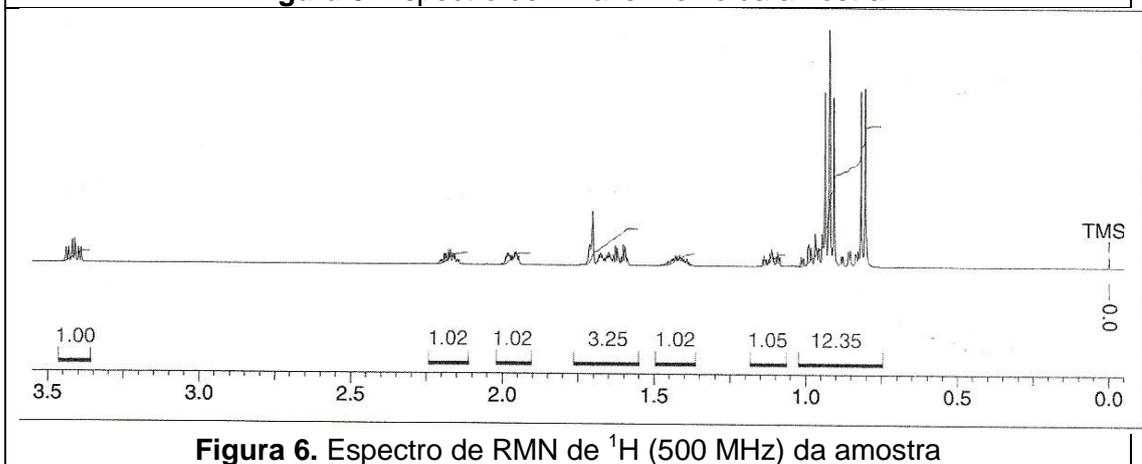


Figura 6. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) da amostra

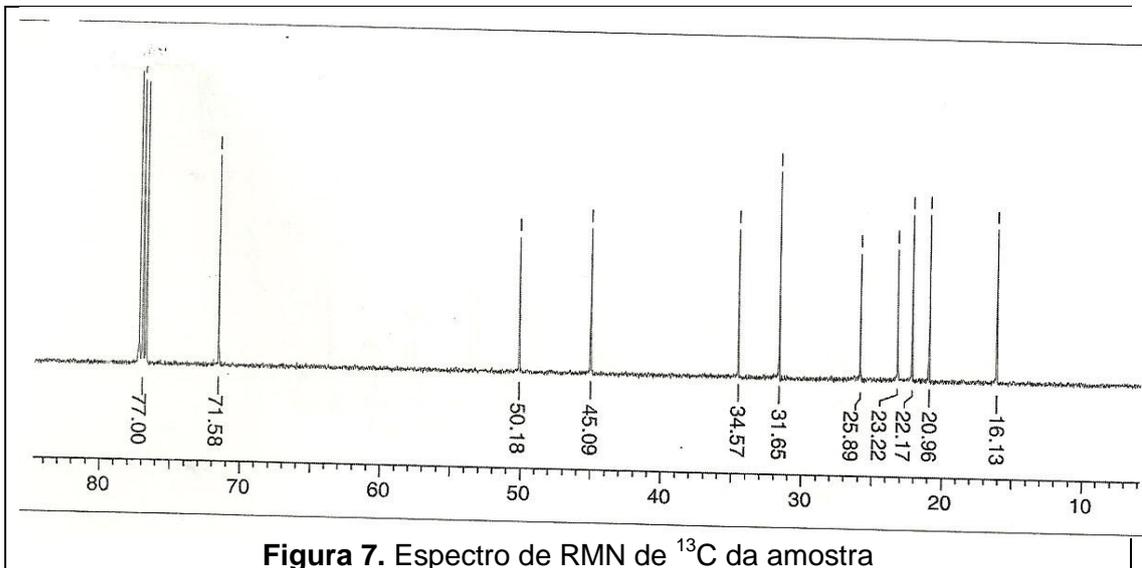
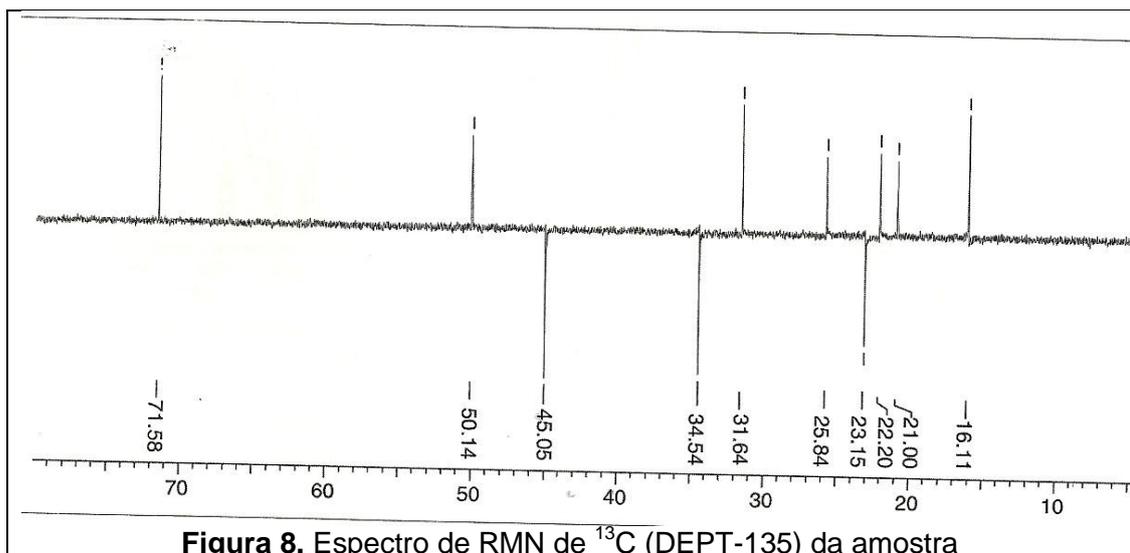
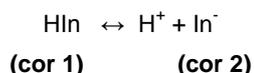


Figura 7. Espectro de RMN de ¹³C da amostra



Questão 07: (1,5 ponto)

Desvios aparentes da lei de Beer surgem quando um analito se dissocia se associa ou reage com o solvente para dar um produto que tem espectro de absorção diferente do analito. Um exemplo comum desse comportamento é encontrado em soluções aquosas de indicadores ácido-base. Por exemplo, a mudança de cor associada a um indicador típico HIn surge de deslocamento do equilíbrio



Demonstre como o deslocamento desse equilíbrio com a diluição resulta em um desvio da lei de Beer. Para isso considere as absorvidades molares a 430 e 570 nm do ácido fraco HIn ($K_a = 1,42 \times 10^{-5}$) e sua base conjugada In^- foram determinadas por medidas em soluções fortemente ácidas e fortemente alcalinas do indicador. Nessas condições, essencialmente todo o indicador está nas formas HIn e In^- , respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. abaixo:

Tabela 1. Absorvidades molares das espécies HIn e In^- a 430 e 570 nm.

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
In^-	$2,06 \times 10^4$	$9,61 \times 10^2$

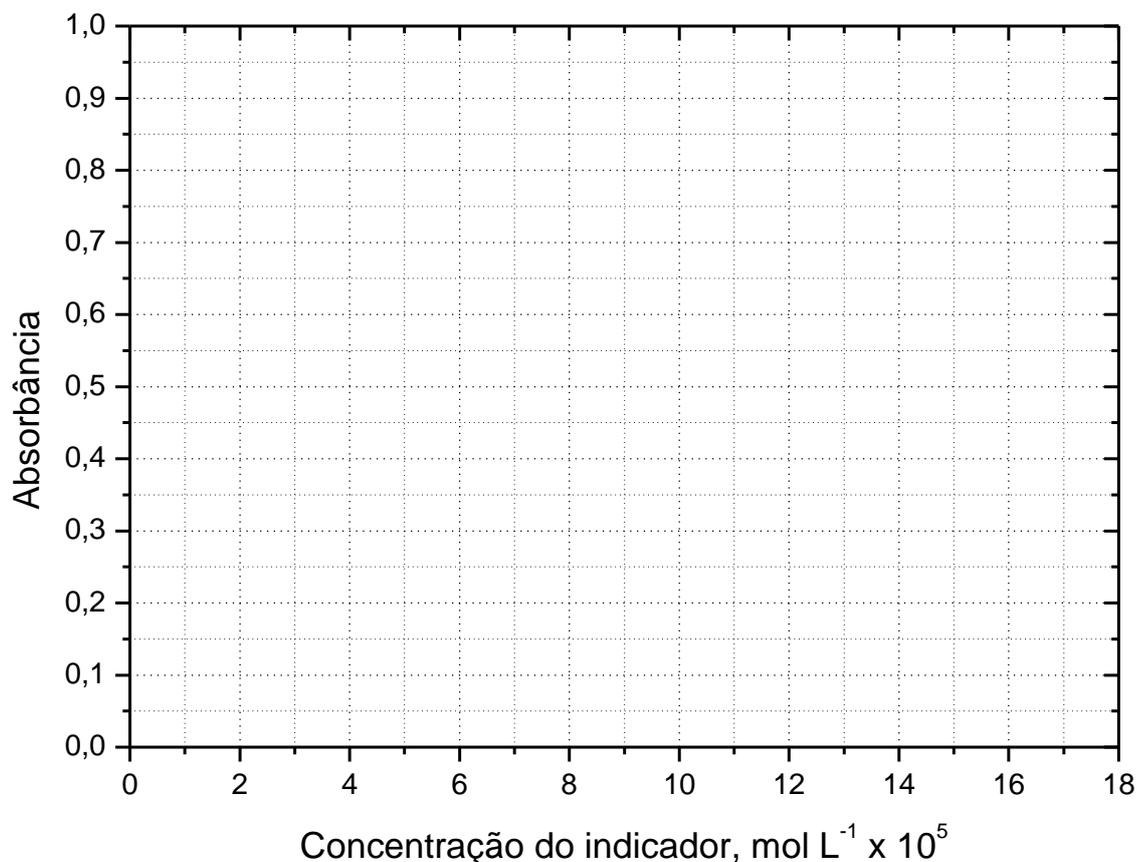
#Experimentos realizados em cubetas de 1 cm.

Complete a Tabela 2 calculando as absorvâncias, nos comprimentos de onda 430 e 570 nm, para soluções não-tamponadas que têm concentrações totais de indicador entre $2,0 \times 10^{-5}$ e $16,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e faça um gráfico mostrando os desvios químicos da lei de Beer para essas soluções.

Tabela 2. Dados da Concentração e da Absorvância das espécies HIn e In^- .

$C_{\text{HIn}}/\text{mol L}^{-1}$	[HIn]	[In^-]	A_{430}	A_{570}
$2,0 \times 10^{-5}$?	?	?	?
$4,0 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8,0 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401

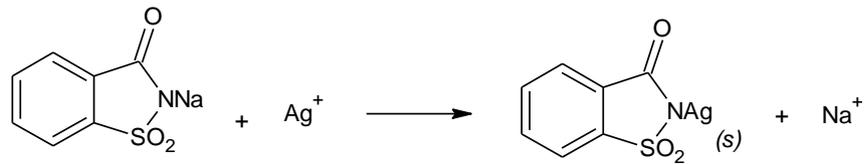
$12,0 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16,0 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887



Questão 08: (1,0 ponto)

A sacarina (o-benzóico sulfimida, $C_6H_4COSO_2NH$) foi descoberta acidentalmente por Remsen e Fahlberg, em 1879, durante um estudo sobre a oxidação do o-toluenossulfonamidas. Seu poder adoçante é de 300 a 500 vezes superior ao da sacarose e possui um sabor residual amargo. Em 1984 foi estabelecido um valor de ingestão diária aceitável, que é de 2,5 mg/kg de peso corpóreo do consumidor. A sacarina é proibida em alguns países, uma vez que ainda existem dúvidas sobre seu caráter carcinogênico, sendo de extrema importância o desenvolvimento de procedimentos analíticos simples, de alta seletividade e sensibilidade para a determinação deste edulcorante em produtos alimentícios do mercado nacional. Encontram-se descritos na literatura diversos métodos para a determinação de sacarina, tais como volumétrico, gravimétrico, potenciométrico, espectrofotométrico no UV e Vis, fluorimétrico, polarográfico, cromatográfico (cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE), eletroforese capilar, análise por injeção em fluxo, entre outros (Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, 1743-1746, 2008). Dentre os métodos citados nos restringiremos a análise volumétrica para resolvermos o seguinte problema:

Uma amostra de 20 tabletes de sacarina foi tratada com 20,00 mL de $AgNO_3$ 0,08181 mol L⁻¹. A reação é



Após a remoção do sólido, a titulação do filtrado e do lavado requereu 2,81 mL de KSCN 0,04124 mol L⁻¹.

- Calcular o número médio de miligramas de sacarina (205,17 g mol⁻¹) em cada tablete.
- Suponha que uma pessoa adulta pesando 70 kg tome 8 cafezinhos diariamente e que cada cafezinho seja adoçado com um tablete. Essa pessoa estaria ingerindo uma quantidade diária de sacarina dentro do limite aceitável pela legislação? Apresente os cálculos que fundamentam a sua resposta.