

# EXAME SELETIVO PARA INGRESSO NO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA – 2012

## Classificação Periódica dos Elementos Químicos

1																		18																	
1																	1																	2	
1	H																	He	2																
	3	4													5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
2	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne	2														
	6,941(2)	9,0122													10,811(7)	12,011	14,007	15,999	18,998	20,180	2														
3	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar	3														
	22,990	24,305													26,982	28,086	30,974	32,065(5)	36,453	39,948	3														
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4																
	39,098	40,078(4)	44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845(2)	58,933	58,693	63,546(3)	65,41	69,723	72,64(1)	74,922	78,96(3)	79,904	83,80	4																
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5																
	85,468	87,62	88,906	91,224(2)	92,906	95,94	98,906*	101,07(2)	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,76	127,60(3)	126,90	131,29	5																
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6																
	132,91	137,33	178,49(2)	178,49(2)	180,95	183,84	186,21	190,23(3)	192,22	195,08(3)	196,97	200,59	204,38	207,2	208,98	209,98*	209,99*	222,02*	6																
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg									6															
	87	88	89 - 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112									6														
	223,02*	226,03*	226,03*	261*	262*	266*	264*	277*	268*	271*	272*									6															

Número atômico	25
Nome	Mn
Símbolo	Mn
Massa atômica relativa	54,938

Massa atômica relativa. A incerteza no último dígito e 1, exceto quando indicado entre parênteses. Os valores com \* referem-se ao isótopo mais estável.

### LANTANÍDIOS

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138,91	140,12	140,91	144,24(3)	146,92*	150,36(3)	151,96	157,25(3)	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04(3)	174,97

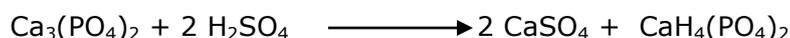
### ACTINÍDIOS

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
227,03*	232,04*	231,04*	238,03*	237,05*	239,05*	241,06*	244,06*	249,08*	252,08*	252,08*	257,10*	258,10*	259,10*	262,11

## Prova de Química Inorgânica

### Questão 1 ( valor 1,00 ponto)

As plantas necessitam de diversos elementos químicos para sua sobrevivência, são eles: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, cálcio, magnésio e potássio, boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. Para suprir a deficiência desses elementos químicos são aplicados ao solo e/ou plantas os chamados fertilizantes ou adubos sintéticos com o intuito de melhorar a produção. A indústria de fertilizante é uma das maiores do mundo, visto que a população precisa de alimentos mais que qualquer outro bem de consumo. Só no ano de 2009 cerca de 200 milhões de toneladas de fertilizante, da classe de potássio, nitrogênio e fósforo, foram consumidas no mundo, sendo a China o maior consumidor. A indústria BOSS produz o fertilizante chamado de "superfosfato". A produção é realizada tratando-se o fosfato de cálcio com 92% de pureza pelo ácido sulfúrico concentrado, de acordo com a seguinte reação:



Em uma batelada de superfosfato produzida pela BOSS, foram misturados 0,50 Mg de fosfato de cálcio com 0,26 Mg de ácido sulfúrico, obtendo-se 0,28 Mg de superfosfato  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ . Responda os itens abaixo. (Mg = mega-grama)

**Hint: use o modelo VSEPR (Valence-shell electron-pair repulsion model)**

- Qual é o reagente limitante?
- Qual é a % de reagente em excesso?
- Qual é a % de conversão do fosfato em superfosfato?
- Qual (is) é ou são as possíveis estruturas de Lewis para o íon  $\text{PO}_4^{3-}$ ?
- Qual é a carga formal ao redor dos átomos de fósforo e de oxigênio no íon  $\text{PO}_4^{3-}$ ?
- Qual é a geometria do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ ?

### Questão 2 – ( valor 1,50 ponto)

Considerando os complexos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (paramagnético) e  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (diamagnético, en = etilenodiamina), responda:

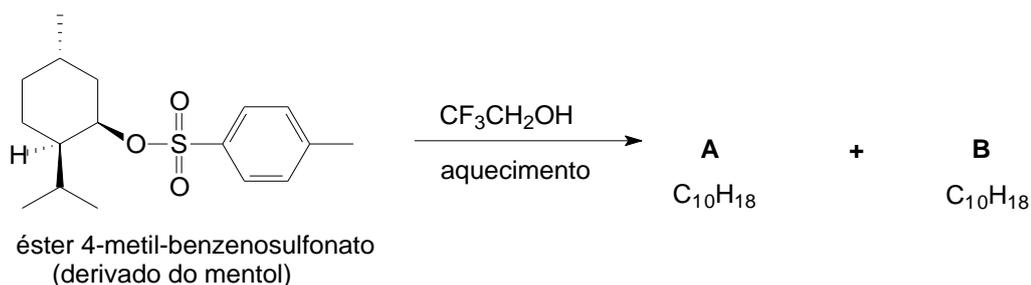
- Baseado nos argumentos da teoria de ligação de valência (TLV) é possível afirmar que os complexos em questão apresentam o mesmo arranjo geométrico? Justifique sua resposta
- Utilizando os argumentos da teoria do campo cristalino (TCC), explique porque eles apresentam comportamento magnético diferente e calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) dos complexos acima.
- Construa os diagramas do orbital molecular do complexo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  e calcule a ordem de ligação  $p$  e  $n$  entre o centro metálico e cada ligante.

## Prova de Química Orgânica

### Questão 1

Mentol é um composto orgânico obtido por síntese ou pela extração do óleo de Mentha piperita ou outros óleos essenciais. O estudo da solvólise de derivados do mentol melhorou muito nossa compreensão deste tipo de reação. Aquecimento do éster derivado do mentol, 4-metil-benzenossulfonato (Ver reação abaixo), leva a dois isômeros (A e B) de fórmula molecular  $C_{10}H_{18}$ .

**Dicas:** O reagente 2,2,2-fluor-etanol é muito ionizante e de baixa nucleofilicidade; o cálculo do Índice Deficiência de Hidrogênio (IDH) é uma boa saída para essa questão.



- Desenhe a estrutura do mentol, dê seu nome oficial de acordo com as regras da IUPAC, e demonstre a configuração dos respectivos centros assimétricos.
- O produto principal (A) tem 10 sinais diferentes no espectro de RMN  $^{13}C$ . Dois deles estão em campo relativamente baixo, em cerca de 120 e 145 ppm. O espectro de RMN  $^1H$  tem um multiplete em cerca de 5 ppm (1H). Todos os outros sinais estão em campo mais alto (à direita) do que 3,0 ppm. Identifique este composto.
- O produto minoritário (B) apresenta 7 (sete) sinais de RMN  $^{13}C$ . Mais uma vez, dois estão em campo baixo, em cerca de 125 e 140 ppm, mas, ao contrário do que acontece com o espectro de RMN  $^1H$  do isômero principal, não aparecem sinais em campo mais baixo do que 3,0 ppm. Identifique este produto e explique, usando mecanismo, como ele se forma.

### 2ª Questão

Plantas do gênero *Copaifera* são muito utilizadas no cenário nacional, sendo popularmente chamadas de copaíba, suas árvores são conhecidas por exsudarem um óleo de seu tronco através de incisões realizados com trado. Tal óleo é utilizado na medicina popular como cicatrizante, anti-inflamatório, antisséptico, antitumoral e como agente para tratar bronquites, úlceras e doenças de pele. Óleos-resina de diferentes regiões foram analisados em nosso laboratório (De Lima et al., 2006: In 29º – SBQ; Ferreira et al., 2007: In 47º CBQ) por técnicas cromatográficas, tendo observado que esses óleos são compostos basicamente de hidrocarbonetos sesquiterpênicos e sesquiterpenos oxigenados na fração volátil (óleo essencial) e de ácidos diterpênicos na fração fixa (resina). Entre os diversos ácidos diterpenóicos presentes nestes óleos, o ácido copálico é o mais comum e/ou abundante entre as espécies. A Figura 1 apresenta ALGUNS componentes presentes nesses óleos estudados.

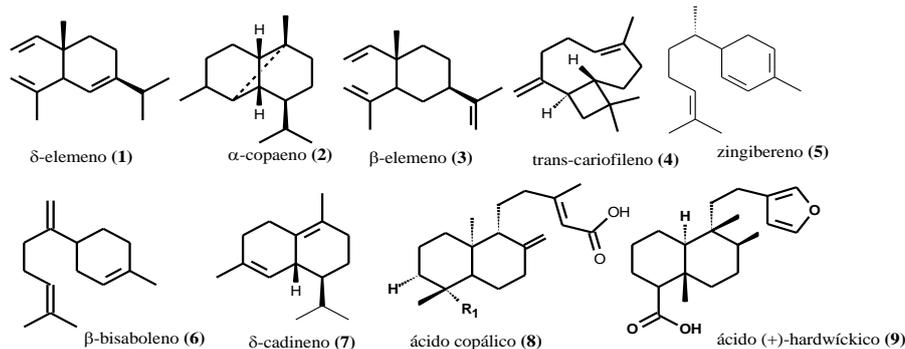


Figura 1: Principais constituintes identificados nos óleos em estudo.

- a) A Figura 2 apresenta o perfil em Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de algumas amostras de óleos de diferentes regiões, após submetidas à esterificação com diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ). É possível agrupar esses óleos com base no perfil cromatográfico? Quais óleos são similares entre si? Qual é o RF (fator de retenção) do *trans*-cariofileno?

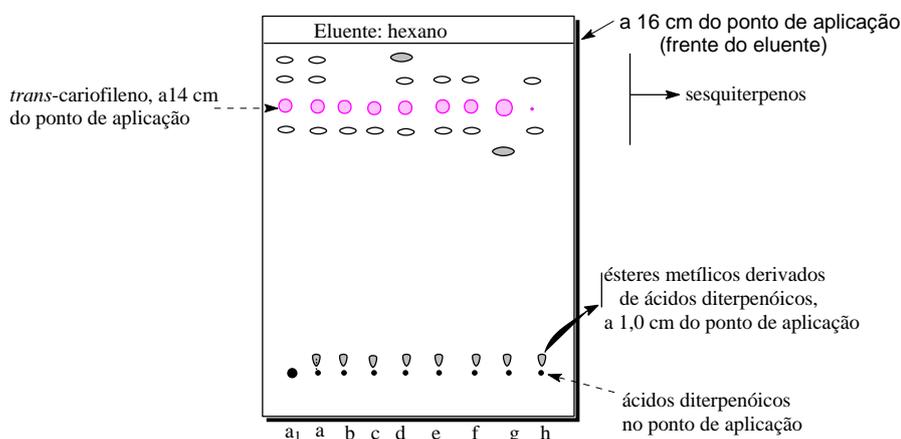
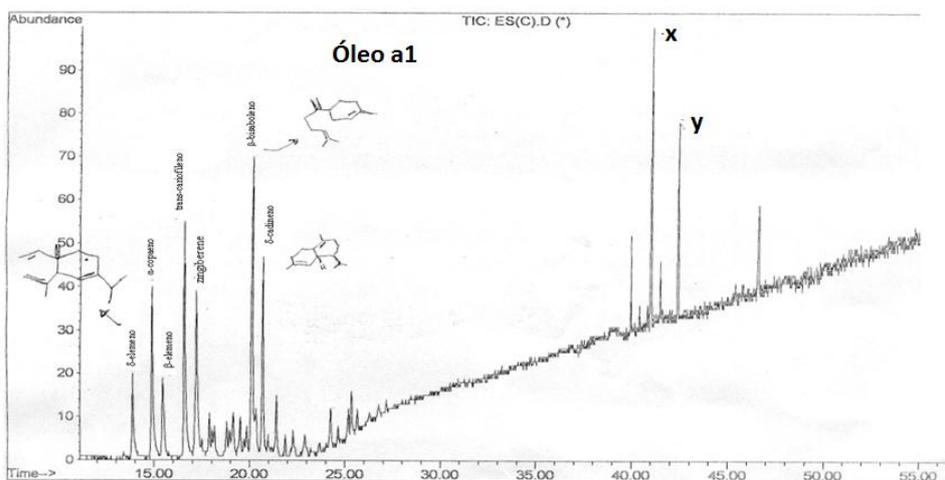


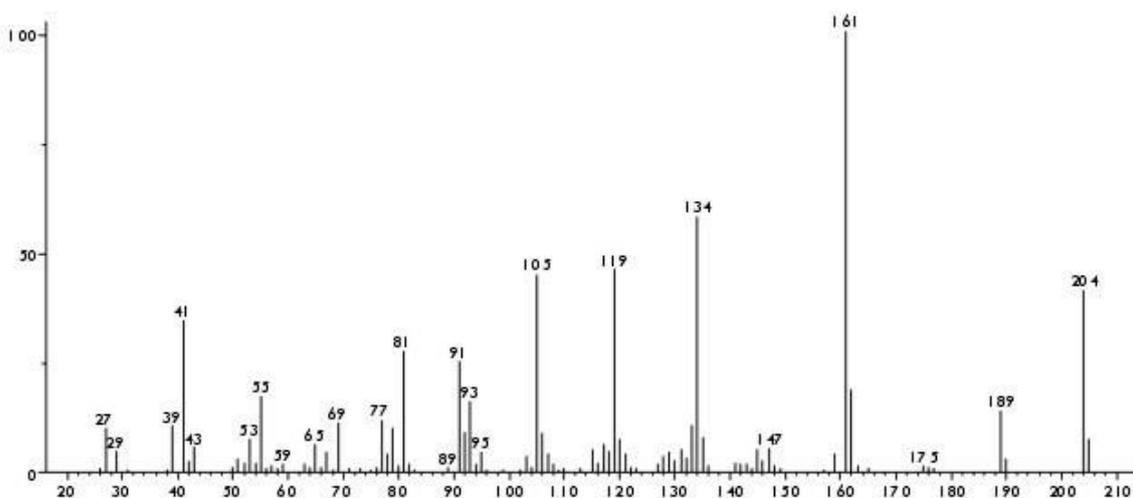
Figura 2. Perfil cromatográfico de amostras de óleos de *Copaifera* spp, cromatografia em camada preparativa em gel de sílica 20x20 cm, revelada em vanilina/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ . a<sub>1</sub>= *Copaifera multijuga* bruta; a – h (*Copaifera* spp, metiladas com diazometano em éter etílico). Placa adaptada do TCC de Cirley Ferreira Rodrigues, 2007.

- b) Apresente a equação química geral para a esterificação do principal ácido diterpenóico presente em óleos de *Copaifera*. Demonstre os respectivos reagentes e produto, e demonstre o mecanismo de esterificação, supondo que a reação seja feita em  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_3\text{O}^+$  sob refluxo.
- c) Demonstre na forma de Diagrama ou Fluxograma um procedimento sucinto, usando extração líquido-líquido (L-L) (ver sistema de extração abaixo), para fracionamento (separação) dos ácidos diterpenóicos presentes nestes óleos-resina. Obs. Use princípio de extração L-L ácido-base.
- d) A Figura 3 apresenta o perfil cromatográfico (CG-EM) de amostra de **óleo a1**. Supondo que os compostos representados por X e Y nesse cromatograma gasoso sejam os dois principais ácido diterpenóicos, Figura 1. Associe essas letras (X, Y) a suas respectivas estruturas e justifique sua resposta. Como você distinguiria esses componentes com base no espectro no infravermelho?



**Figura 3. Perfil Cromatográfico (CG-EM) de um óleo-resina da espécie de *Copaifera multijuga* (a1). Coluna DB-5 (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano)**

**e) Dado o espectro de massas do sesquiterpene  $\delta$ -elemeno (Figura 4), demonstre o mecanismo de quebra que represente os fragmentos em  $m/z$  161 e em  $m/z$  134.**



**Figura 4. EM (EI, 70 eV) para  $\delta$ -elemeno**

## Prova de Química Analítica

### 1ª Questão (1,0 ponto).

Calcule o pH de uma solução que contém a mistura  $\text{NH}_3$  0,200 mol/l e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,300 mol/l. Dado  $K_a$  para  $\text{NH}_4^+ = 5,7 \times 10^{-10}$ .

OBS.: Escreva todas as reações que justifique sua resposta.

### Questão 2 (1,5 pontos).

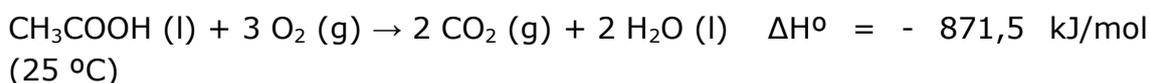
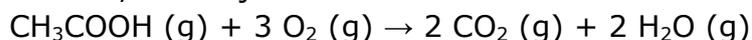
- a) O hexano puro possui uma absorvância no ultravioleta desprezível acima de um comprimento de onda de 200 nm. Uma solução preparada dissolvendo-se 25,8 mg de benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , PM 78,11) em hexano e diluindo-se a 250 mL tem um pico de absorvância em 256 nm e uma absorvância de 0,266 numa célula de 1,000 cm de caminho óptico. Determine a absorvância molar do benzeno neste comprimento de onda.
- b) Uma amostra de hexano, contaminada com benzeno, tem uma absorvância de 0,070 em 256 nm numa célula com 5,000 cm de caminho óptico. Determine a concentração de benzeno em mg/L.

## Questões de Físico-Química

### 1ª Questão

A Termodinâmica é uma subárea do conhecimento que fundamenta grande parte dos conhecimentos estudados na Química. Por exemplo, as variações de energia envolvidas nas transformações da matéria podem ser determinadas por meio das três leis da Termodinâmica, possibilitando, assim, uma maior compreensão de tais processos. Sendo de fundamental importância para a compreensão dos processos químicos, é imprescindível que se tenha conhecimentos básicos sobre as leis da Termodinâmica, para dar continuidade aos estudos dentro da área de Química. Desta forma, responda corretamente as seguintes questões:

- a)** Baseado nas informações apresentadas abaixo determine a variação de entalpia, a 200 °C, da reação:



Substância	CH <sub>3</sub> COOH (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (l)	H <sub>2</sub> O (g)
Cp/R	14,9	3,53	4,46	9,055	4,038

- b)** Calcule a variação de entropia total quando 80 g de água (Cp = 75,5 J/K.mol), a 70 °C, são despejados sobre 100 g de água, a 5 °C, num vaso termicamente isolado.
- c)** O tetróxido de nitrogênio está 25% dissociado a 30 °C e 1 atm no equilíbrio  $\text{N}_2\text{O}_4 \text{(g)} \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 \text{(g)}$ . Baseado nesta informação e sabendo que  $\Delta H^\circ = + 57,2 \text{ kJ/mol}$  no intervalo de temperatura considerado, determine a constante de equilíbrio (Kp) da reação a 90 °C.

### 2ª Questão:

A hidrólise da sacarose em glicose e frutose em meio ácido é uma reação relativamente fácil. Normalmente o avanço desta reação é realizado por meio da medida do ângulo de rotação da luz planopolarizada que passa pelo meio reacional, o qual permite a determinação da concentração da sacarose. Considerando os dados apresentados na tabela seguinte, relativos à hidrólise da sacarose em HCl (aq) a 0,5 mol/L, determine a constante de velocidade e a vida média da sacarose no sistema reacional.

t/min	0	14	60	110	170
Sacarose (mol/L)	0,316	0,300	0,256	0,211	0,170

