



Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

PROVA DE SELEÇÃO
11/06/2018

PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA

PROVA NÚMERO:



NOME DE ALUNO: _____
(Use letras de bloco)

ASSINATURA: _____

LEIA COM ATENÇÃO

- Respostas deverão ser redigidas obrigatoriamente à caneta.
- Responder a dez (10) questões em total.
- Responder a pelo menos uma questão de cada área.
- Assinalar as questões a serem corrigidas para cada área.
- A prova é anônima:
 - Destacar essa folha e entregar separadamente.
 - Não colocar seu nome em nenhuma folha da prova; são identificadas por código.

TABELA PARA SER PREENCHIDA PELA BANCA EXAMINADOR

Área	Número de Questões Respondidas	Nota
Química Analítica		
Química Inorgânica		
Química Orgânica		
Físico-química		
Total		

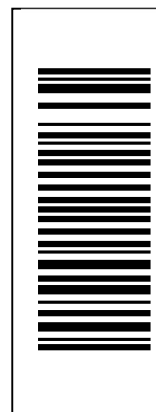


Tabela Periódica dos Elementos

1 H 1,0079																	2 He 4,0026
3 Li 6,941	4 Be 9,0122															9 F 18,998	10 Ne 20,180
11 Na 22,990	12 Mg 24,305															17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 97,907	44 Ru 101,07	45 Rh 102,906	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,760	52 Te 127,60	53 I 126,904	54 Xe 131,29
55 Cs 132,905	56 Ba 137,327	57-71 *	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,084	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po 208,982	85 At 209,987	86 Rn 222,018
87 Fr 223,020	88 Ra 226,025	89-103 **	104 Rf 263,113	105 Db 262,114	106 Sg 266,122	107 Bh 264,124	108 Hs 269,134	109 Mt 268,139	110 Ds 272,146	111 Rg 272,154	112 Cn 277	113 Nh 284	114 Fl 289	115 Mc 288	116 Lv 292	117 Ts ?	118 Og 294
57 La 138,905	58 Ce 140,116	59 Pr 140,908	60 Nd 144,242	61 Pm 144,913	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,500	67 Ho 164,930	68 Er 167,259	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967			
89 Ac 227,027	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,048	94 Pu 244,064	95 Am 243,061	96 Cm 247,070	97 Bk 247,070	98 Cf 251,080	99 Es 252,083	100 Fm 257,095	101 Md 258,098	102 No 259,101	103 Lr 262,110			

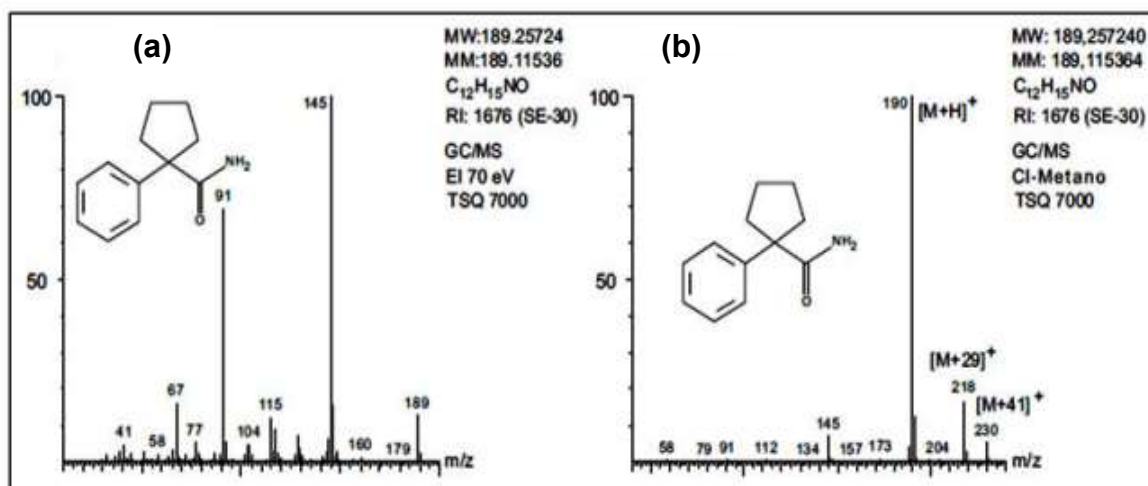


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 11/06/2018

Marque um “X” APENAS nas questões que devem ser consideradas para correção.

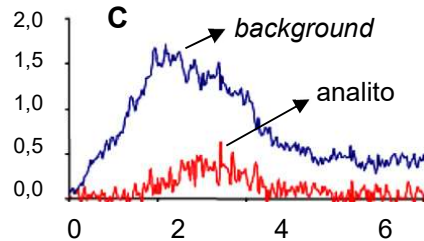
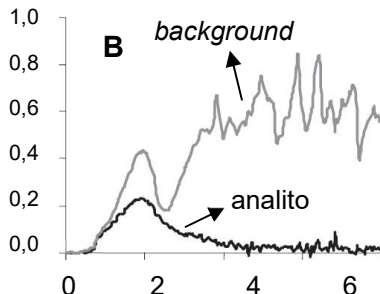
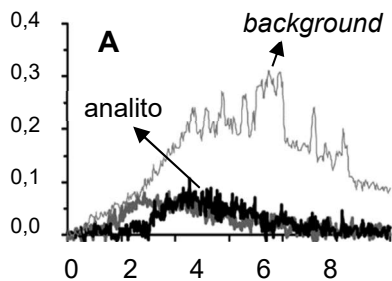
Questões:

- () 1. Quando sais são dissolvidos em água, nem sempre a solução final se apresentará neutra à reação. Este fenômeno acontece devido a reação dos sais com a água, denominada hidrólise. Considerando uma solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico (HCOOH) em água, qual será o valor de pH esperado para esta solução? Considere a constante de dissociação do ácido ($K_a = 1,77 \times 10^{-4}$).
- () 2. Uma amostra de água utilizada em caldeiras foi enviada ao laboratório para determinação da dureza. Para a análise, uma alíquota de 25,0 mL dessa amostra de água foi titulada com uma solução de EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Para esta titulação, foi utilizado o Negro de Eriocromo T, como indicador de ponto final, e a solução titulada foi tamponada a pH 10. Foram gastos 6,5 mL do titulante para atingir o ponto final da titulação. Com base nestes dados, responda:
(a) Qual a dureza dessa água expressa em mg L^{-1} de CaCO_3 ?
(b) Explique como atua o indicador de ponto final usado nesta titulação.
- () 3. As medidas potenciométricas envolvem a utilização de uma célula galvânica com um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. Considerando esta configuração do sistema de medida, explique:
(a) Qual o papel do eletrodo indicador nas medidas potenciométricas.
(b) Qual o papel do eletrodo de referência nas medidas potenciométricas.
- () 4. A etapa de ionização na espectrometria de massas pode ser realizada através de diferentes estratégias. Uma vez gerados os íons, os processos de separação e detecção podem ser escolhidos de acordo com características comuns, como sensibilidade, resolução, precisão da relação m/z e custo. A figura abaixo apresenta os espectros de massas do composto de forma molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$, obtidos pelos modos de ionização de (a) impacto de elétrons e (b) ionização química. Com base nesta informação, responda:
(a) Compare os princípios da fragmentação em cada tipo de ionização.
(b) Comente a respeito das vantagens e desvantagens destes dois modos de ionização. Utilize a figura abaixo para ilustrar sua resposta.





() 5. O uso espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) possibilita a determinação de elementos em baixas concentrações, porém é suscetível a interferências por absorção molecular. Os dois principais corretores de fundo disponíveis para a técnica são: *i*) lâmpada de deutério e *ii*) corretor por efeito Zeeman. Considerando os sinais abaixo (absorbância x tempo), diga qual é o corretor de fundo mais adequado para cada sinal e justifique sua resposta.



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



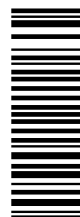
Respostas somente para **QUÍMICA ANALÍTICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA ANALÍTICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA ANALÍTICA:**



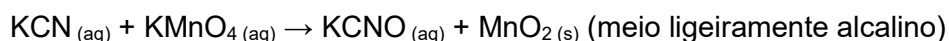


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA INORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 11/06/2018

Marque um “X” APENAS nas questões que devem ser consideradas para correção.

Questões:

- () 1. As propriedades periódicas podem ser previstas com base na localização dos elementos na tabela periódica. Com relação a essas propriedades, responda as questões abaixo, justificando sua resposta em cada caso:
- (a) Qual é menor, a energia de ionização do primeiro elétron do nitrogênio ou a do oxigênio?
 - (b) Qual é menor, a afinidade eletrônica do berílio ou a do lítio?
 - (c) Qual é menor, o raio iônico do íon F^- ou o do íon Mg^{2+} ?
- () 2. Peritos do IGP confirmam que espuma usada no teto e nas paredes de uma casa noturna liberou cianeto durante um incêndio. Esse ânion pode ser quantificado em meio aquoso alcalino, segundo a equação simplificada e não balanceada:



Com base nesta reação:

- (a) Escreva as equações balanceadas das semi-reações de oxidação e redução, e a equação balanceada e completa da reação.
 - (b) Calcule a massa (em mg) de óxido de manganês (MnO_2), gerada na dosagem de 3 mg de cianeto de potássio.
 - (c) Desenhe claramente a geometria molecular para o ânion permanganato.
- () 3. A energia de estabilização do campo cristalino (EECC) é um dos parâmetros que contribui para a estabilidade termodinâmica dos compostos de metais de transição. As propriedades magnéticas dos complexos metálicos refletem o desdobramento dos orbitais d em um campo ligante. O hexacianoferrato(II) de potássio é um composto de coordenação cujo valor de desdobramento do campo cristalino ($10Dq$, Δ_o) é igual a $385,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto que a energia gasta no emparelhamento de elétrons, em um mesmo orbital do complexo, é igual a $183,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. A partir destes dados responda:
- (a) Com base na Teoria do Campo Cristalino (TCC), desenhe o diagrama dos orbitais d para este complexo.
 - (b) Calcule a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) para este complexo.
 - (c) Justifique se o complexo é de spin alto ou spin baixo e se é diamagnético ou paramagnético.
- () 4. Para os compostos organometálicos abaixo, mostre as estruturas mais estáveis usando o artifício da regra dos 18 elétrons. Indique qual destes complexos **NÃO** segue a regra.
- (a) $[Ni(CO)_4]$
 - (b) $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$
 - (c) $[Re(CO)_5(PCI_3)]^+$
 - (d) $[Cr(\eta^6-C_6H_6)(CO)_3]$

Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



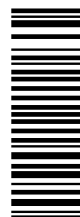
- () 5. Em química de coordenação, as bandas observadas nos espectros eletrônicos de compostos de coordenação podem ser devido a: (i) transições do tipo $d-d$ que são relacionadas ao íon metálico; (ii) transições de transferência de carga que envolvem o íon metálico e os ligantes (LMCT ou MLCT) e (iii) transições intraligante associadas a grupos cromóforos dos ligantes. Com base nesta informação, corrija as afirmações abaixo, com justificação:
- (a) A transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) resulta na oxidação instantânea do íon metálico.
 - (b) As transições do tipo $d-d$ possuem baixa absorvidade molar e, usualmente, são observadas na região do infravermelho próximo (acima de 800 nm).
 - (c) As transições do tipo $d-d$ para o mesmo metal no mesmo estado de oxidação são mais intensas em complexos octaédricos do que em complexos tetraédricos.



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA INORGÂNICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA INORGÂNICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA INORGÂNICA:**



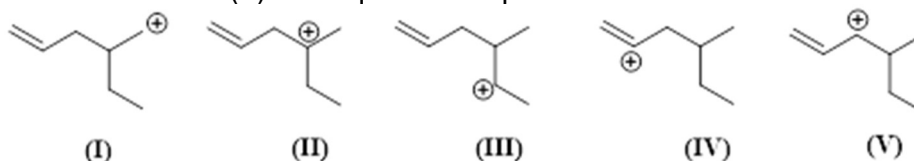


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 11/06/2018

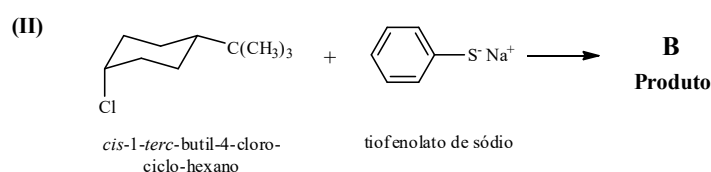
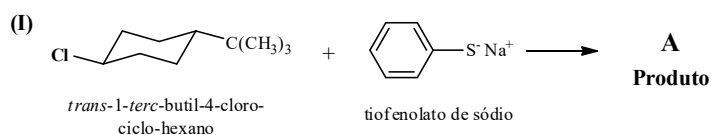
Marque um "X" APENAS nas questões que devem ser consideradas para correção.

Questões:

- () 1. Quais compostos carbonílicos seriam formados pela hidratação catalisada em meio ácido a partir dos seguintes alcinos: (a) etino, (b) propino e (c) 3-heptino.
- () 2. Para os derivados de I a V abaixo, responda: (a) Arranje os seguintes carbocátions em ordem crescente de estabilidade e (b) Justifique sua resposta.



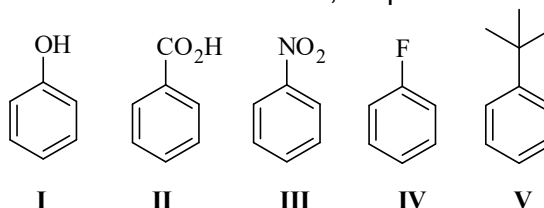
- () 3. No esquema abaixo, cada uma das reações apresentadas envolve uma reação de substituição nucleofílica, sendo o produto **A** da reação (I) um isômero do produto **B** da reação (II). Com base nesta informação, responda:
- (a) Represente a fórmula estrutural dos produtos **A e B** para as reações I e II apontando nitidamente os substituintes em posições axiais e equatoriais.
- (b) Qual seria a relação de estereoisomerismo entre os produtos **A e B**?
- (c) Os produtos **A e B** apresentariam pontos de fusão e de ebulição idênticos?
- (d) Que produto(s) seria(m) esperado(s) para a reação II se o tiofenolato de sódio fosse substituído por uma base como a trietilamina (Et_3N) ou piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)?



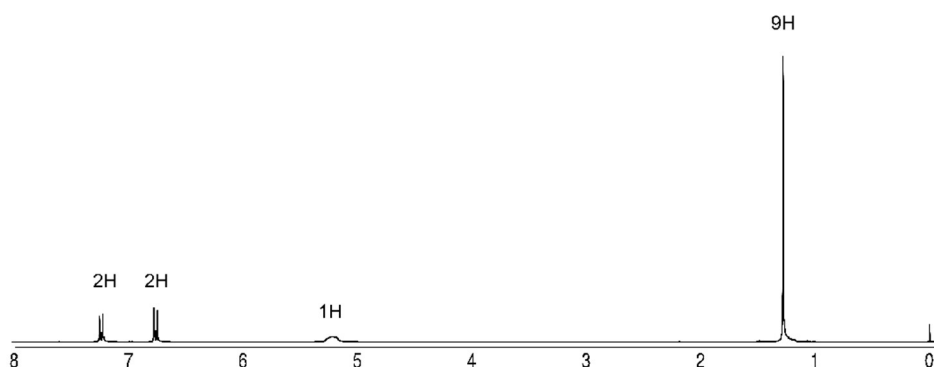
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



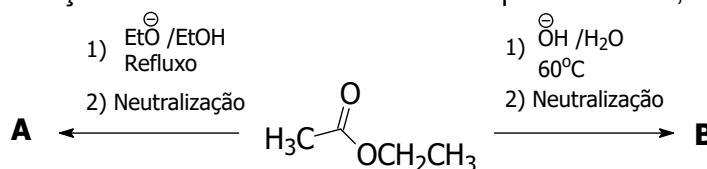
() 4. Dada a série de compostos aromáticos I-V abaixo, responda:



- (a) Qual a ordem crescente relativa de reatividade dos compostos I-V para uma reação de S_EAr de mono-bromação (Br_2 , $FeBr_3$)?
- (b) Qual a estrutura química dos produtos formados, em cada caso, a partir da reação dos compostos aromáticos I-V proposta em (a)?
- (c) O espectro de RMN de 1H , adquirido em $CDCl_3/TMS$ como solvente, mostra o produto majoritário de fórmula molecular $C_{10}H_{14}O$, obtido a partir de uma reação de *alquilação de Friedel-Crafts* de um dos precursores I-V. A partir da análise do espectro, mostre qual é o produto.



() 5. Considerando as condições reacionais mostradas no esquema abaixo, responda:



- (a) Mostrar a estrutura molecular dos produtos **A** e **B**.
- (b) Mostrar o mecanismo de cada etapa reacional para obtenção dos produtos **A** e **B**.
- (c) Considerando o “acetato de etila” como substrato, selecione a partir da lista disponível, pelo menos **dois tipos** adequados de reações químicas para a obtenção dos produtos **A** e **B**, indicando com as letras “A” ou “B” nos parêntesis respectivos.

Lista:

- () Síntese de β -cetoésteres;
- () Condensação aldólica;
- () Etanolise de ésteres;
- () Adição/Substituição na carbonila;
- () Condensação de Claisen;
- () Hidrólise de ésteres;
- () Adição nucleofílica na carbonila;
- () Desidratação;
- () Acetilação de ésteres via carbânion.



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA ORGÂNICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA ORGÂNICA:**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **QUÍMICA ORGÂNICA:**



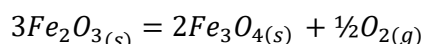


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 11/06/2018

Marque um “X” APENAS nas questões que devem ser consideradas para correção.

Questões:

- () 1. Para a reação:



os seguintes parâmetros termodinâmicos foram obtidos na temperatura de 25°C:

$$\Delta H_{298K}^{\circ} = +55,5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ e } \Delta G_{298K}^{\circ} = 46,5 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Com base nestes resultados, responda:

(a) podemos afirmar que a reação se torna espontânea se for realizada na temperatura de 125°C? Explique sua resposta.

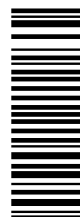
(b) Considere que no intervalo de temperatura de 25 a 125°C a capacidade calorífica dos produtos e reagentes não varia com a temperatura. Explique. Dado: $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.

$$\frac{\Delta G_2^{\circ}}{T_2} - \frac{\Delta G_1^{\circ}}{T_1} = \Delta H^{\circ} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- () 2. Um calorímetro a volume constante foi calibrado utilizando-se ácido benzóico (C_6H_5COOH) como padrão, cujo calor de combustão (ΔU) é igual a $-3227,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A combustão de 0,98 g do ácido benzoico, na presença do oxigênio, elevou a temperatura de 22,00°C para 25,80°C. Este mesmo calorímetro foi utilizado para realizar a combustão da glicose ($C_6H_{12}O_6$). Uma amostra de 0,50 g de glicose foi queimada no interior do calorímetro, na presença de oxigênio, e constatou-se que a temperatura subiu de 22,00°C para 23,04°C. Explique qual das substâncias (ácido benzoico ou glicose) libera maior quantidade de calor (ΔU) quando ocorre a combustão de 1 mol da amostra. Dado: $\Delta U = -C\Delta T$

- () 3. A regra de van't Hoff é válida para um grande número de reações orgânicas e diz que um aumento de 10°C na temperatura do sistema reacional duplica a constante de velocidade da reação. A partir desta afirmação, calcule a energia de ativação, em kJ mol^{-1} , para uma reação cuja constante de velocidade é triplicada quando a temperatura da reação é aumentada de 25° para 40°C.

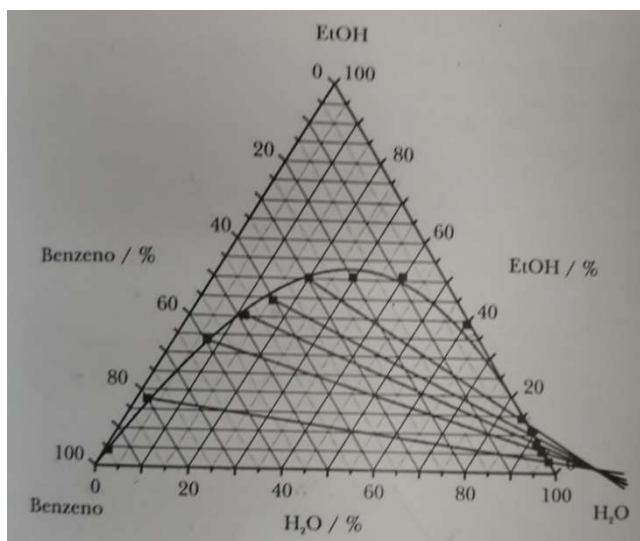
Dado: $R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



- () 4. O diagrama de fase do sistema ternário água-etanol-benzeno em porcentagem em massa, a 25°C e 1 atm, é mostrado na figura abaixo. Para isso, foi preparada uma mistura dos três componentes contendo 28,08 mL de água, 26,61 mL de etanol e 103,82 mL de benzeno, respectivamente. Com relação a esse sistema, responda:
- (a) indique o ponto que representa o sistema global no diagrama ternário e diga se a mistura é homogênea ou heterogênea. Se for heterogênea, determina a composição das soluções conjugadas em equilíbrio.
 - (b) aplique a regra das fases e calcule a variância do sistema global (L).
 - (c) utilizando-se a regra da alavanca determine as quantidades relativas (proporção em massa) entre as duas fases.
- Dados das densidades a 25°C: água = 0,9970 g mL⁻¹; etanol = 0,7890 g mL⁻¹; benzeno = 0,8765 g mL⁻¹. Dado: $L = c + 2 - \varphi$.



- () 5. Os gráficos de potencial químico de uma substância pura em função da temperatura sob pressão constante mostram sempre uma derivada negativa. Para tal fato, responda:
- (a) Explique por que isso ocorre, usando as equações e conceitos relevantes.
 - (b) Desenhe curvas válidas para uma substância pura, nos estados sólido, líquido e gasoso, justificando as diferenças observadas.
 - (c) Com base nas respostas anteriores e no esboço do gráfico, explique porque uma solução usualmente tem um abaixamento do ponto de fusão e um aumento do ponto de ebulição quando comparado com a substância no estado puro.
- Dados: $dG = -SdT + VdP$ e $d\mu = -S_m dT + V_m dP$



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **FÍSICO-QUÍMICA**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **FÍSICO-QUÍMICA**



Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



Respostas somente para **FÍSICO-QUÍMICA**

