



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

PROVA DE SELEÇÃO
26/11/2018

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			

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 26/11/2018

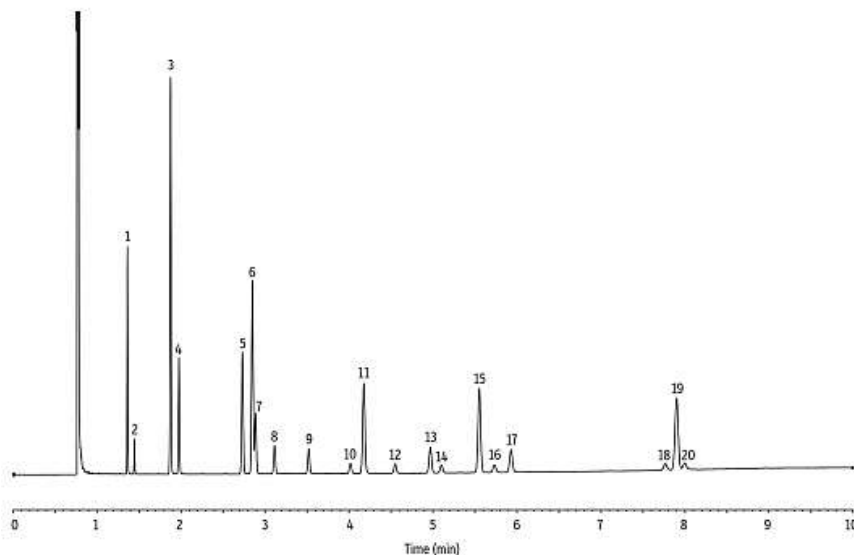
Marque um “X” APENAS nas questões que devem ser consideradas para correção.

Questões:

- () 1. Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido, o pH e pOH de uma solução aquosa de NaOH $0,200 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (Dados: $K_w = 1 \times 10^{-14}$)
- () 2. Por lei, o vinagre (solução aquosa de ácido acético) pode conter, no máximo, 4% (m/v) de ácido acético. Suponha que você queira verificar se o vinagre utilizado em sua casa atende as especificações legais. Para isso, você verifica que 40 mL de vinagre são completamente neutralizados por 15 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio $2,00 \text{ mol L}^{-1}$.
- a) A que conclusão você chega? (mostre os cálculos envolvidos na titulação)
- b) Como atuam os indicadores utilizados nas titulações de neutralização?
- () 3. Medidas amperométricas e voltamétricas envolvem a utilização de eletrodos de trabalho compostos de materiais condutores (ex.: Au, Pt, Ag) ou semicondutores (ex.: Carbono grafite). Em todos os eletrodos de trabalho, os potenciostatos se limitam à aplicação de potenciais entre $-2,0 \text{ V}$ e $+2,0 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de referência. Explique o que impede a aplicação de potenciais superiores (mais positivos ou mais negativos) a estes valores em meio aquoso.
- () 4. A técnica de espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis) possui grande versatilidade para determinações quantitativas, monitoramento de processos, caracterização de materiais, etc. Entretanto, devido às características da técnica, são observados diversos problemas de seletividade. Explique como a seletividade pode ser melhorada em uma determinação por UV-Vis, sem comprometer o limite de detecção da técnica.
- () 5. Durante a análise de 20 ácidos graxos, previamente esterificados, empregou-se a técnica de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (FID). Utilizou-se uma coluna capilar de $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ (d.i.) com $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme. As fases (estacionária e móvel) empregadas foram polietileno glicol e hidrogênio ultrapuro ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$), respectivamente. As seguintes condições cromatográficas foram empregadas:
- Temperatura da Coluna: $195 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $\rightarrow 240 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min);
 - Temperatura do Injetor: $250 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - Temperatura do Detector: $250 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - Volume de Injeção: $0,5 \text{ }\mu\text{L}$.

Discuta qual o efeito na separação destes 20 compostos se:

- a) a injeção da amostra for realizada mais lentamente;
- b) a coluna utilizada apresentar uma espessura de filme de $0,36 \text{ }\mu\text{m}$;
- c) a taxa de aquecimento utilizada na programação linear de temperatura for de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$;
- d) a análise for realizada usando vazão de fase móvel menor.



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:**

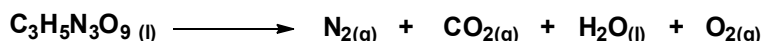
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA INORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 26/11/2018

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

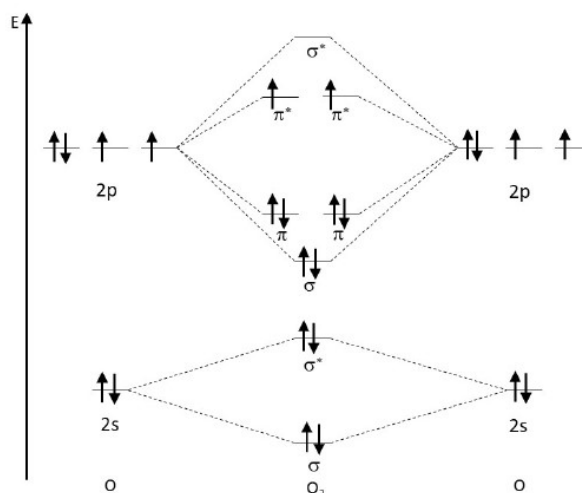
Questões:

- () 1. A nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) é um explosivo poderoso. A sua explosão pode ser representada por:



Essa reação libera grande quantidade de calor e muitos produtos gasosos. É por causa da súbita formação de gases e da rápida expansão de volume, que se produz a explosão. De acordo com a reação, responda:

- (a) Faça o balanceamento da reação;
(b) Calcule a quantidade máxima de O_2 , em gramas, que pode ser obtida a partir de 200 g de nitroglicerina consumida?
(c) Calcule o rendimento percentual dessa reação considerando que a quantidade de O_2 produzida é 6,55 g;
(d) Desenhe as geometrias moleculares para o N_2 , CO_2 , H_2O e O_2 .
- () 2. A Teoria do Orbital Molecular é útil para compreender diversas propriedades de moléculas e íons tais como energias de ionização e comprimento de ligação. Abaixo é mostrado um diagrama de orbitais moleculares para a molécula de oxigênio (O_2).



Sabe-se que a distância de ligação O–O na molécula de oxigênio é 122 pm e que íons derivados dessa molécula apresentam variações significativas no comprimento da ligação O–O. Levando-se em consideração a formação dos íons peróxido (O_2^{2-}), superóxido (O_2^-) e a espécie catiônica O_2^+ , explique cada uma das sentenças abaixo:

- (a) Calcule a ordem de ligação para os íons peróxido, superóxido e a espécie catiônica mencionada acima;
(b) Quando se remove um elétron da molécula de oxigênio, os átomos se aproximam, aumentando a força da ligação?
(b) Espécies catiônicas, ao perderem elétrons do LUMO, aumentam a ordem de ligação, levando à diminuição do comprimento de ligação?
(d) Quanto maior a quantidade de elétrons se adiciona à molécula de oxigênio, maior se torna o comprimento da ligação química, pois eles irão ocupar a região internuclear?

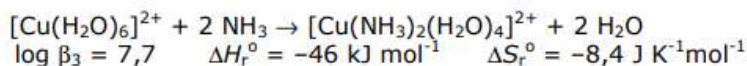
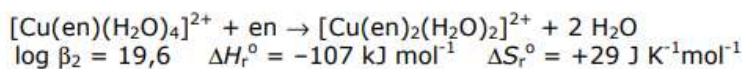
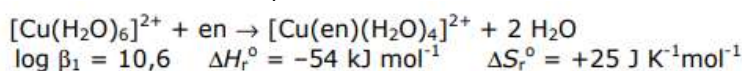
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

- () 3. O quadro abaixo apresenta os dados termodinâmicos necessários para o cálculo da energia reticular do cloreto de cálcio.

Espécie Química	Dados (kJ mol ⁻¹)
Ca(g)	$\Delta H_f^\circ = 178,2$
Ca ⁺ (g)	1ª EI = 590,0
Ca ²⁺ (g)	2ª EI = 1145,0
Cl ₂ (g)	$\Delta H_{\text{lig}}^\circ = 243,4$
Cl ⁻ (g)	AE = -349,0
CaCl ₂ (s)	$\Delta H_f^\circ = -795,8$

Calcule a energia liberada, quando 0,5 mol de íons Ca²⁺(g) interage com 0,5 mol de Cl⁻(g) para formar CaCl₂(s).

- () 4. Abaixo temos alguns parâmetros para a formação de determinados complexos de cobre(II) (en = etilenodiamina = H₂N-CH₂-CH₂-NH₂):



De acordo com as reações apresentadas e seus conhecimentos responda:

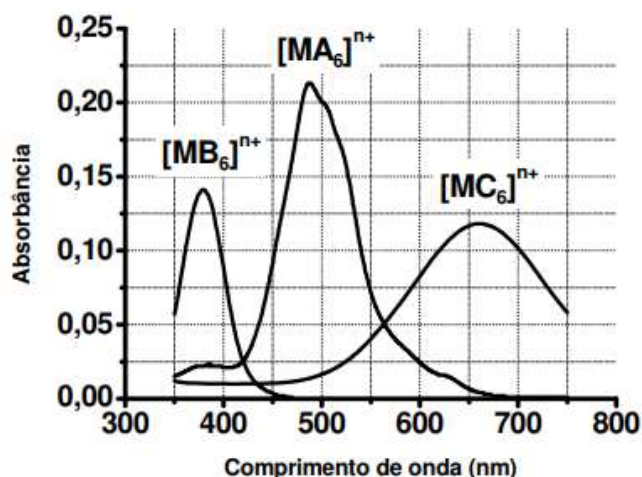
- (a) Calcule os valores de ΔG_r° e justifique os resultados obtidos.
 (b) Por que o valor de $\log \beta_1$ é maior que o valor de $\log \beta_3$?
 (c) Efeitos de distorção tetragonal (Efeito Jahn-Teller) são mais pronunciados no complexo [Cu(en)(H₂O)₄]²⁺ ou no complexo [Cu(H₂O)₆]²⁺? Explique o porquê.
- () 5. Três ligantes A, B e C foram utilizados para preparar complexos octaédricos de um metal Mⁿ⁺. As concentrações de metal e ligantes foram idênticas em todos os casos. Os espectros de absorção UV-Vis de soluções aquosas dos complexos foram obtidos em cubetas de 1,0 cm, e estão apresentados abaixo.

Com base nos espectros apresentados, responda:

- (a) Qual dos três ligantes (A, B, C) induz o desdobramento de campo cristalino (Δ_o) de maior energia? Explique.
 (b) Sabendo-se que a máxima absorvidade molar do complexo [MC₆]ⁿ⁺ é $\epsilon = 100 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, calcule a concentração desse complexo na solução utilizada para obter o espectro de absorção;
 (c) Para o equilíbrio:



$K_{\text{formação}} = 5,0 \times 10^{15}$. Preveja a direção da reação (no sentido de formação de produtos ou de reagentes) quando as concentrações de $\text{M}^{n+} = \text{A} = [\text{MA}_6]^{n+} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



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:**

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 26/11/2018

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

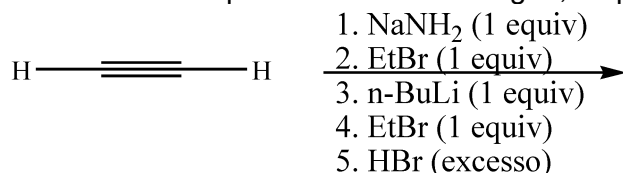
Questões:

- () 1. Considerando as reações a seguir descritas para a formação de diferentes produtos **A** e **B**, responda:



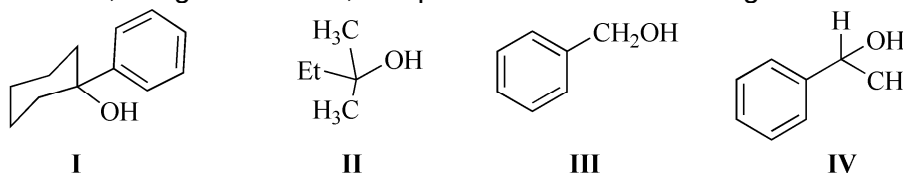
- Determine a estrutura química dos produtos **A** e **B**;
- Quais os tipos de reações químicas envolvidas para a síntese de **A** e **B**?
- Teoricamente, poderia ser esperado mais de produto para a reação 2)? Qual?
- Por que o produto **B** seria isolado como produto majoritário na reação 2)?

- () 2. Considerando a sequência reacional a seguir, responda:



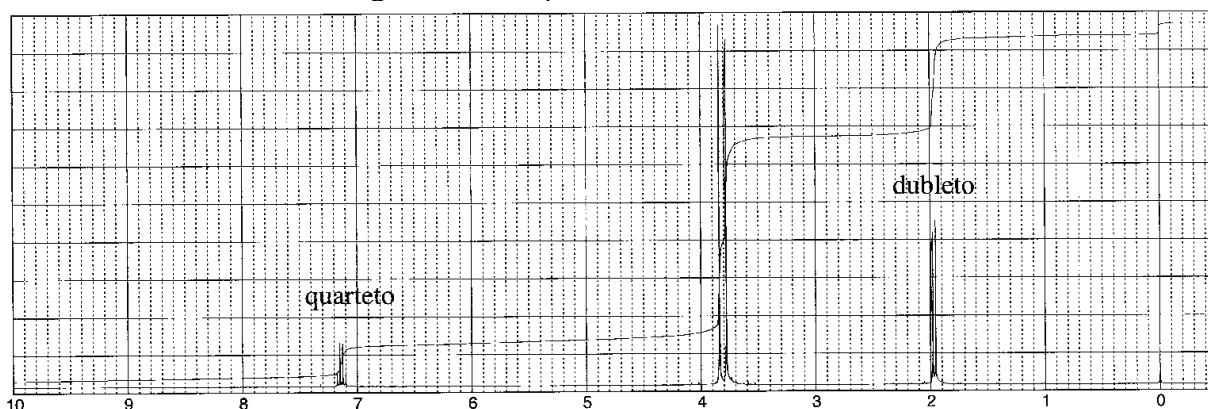
- Qual a estrutura química do produto final após o 5º passo reacional?
- Qual a estrutura química do possível alceno intermediário;
- Qual o tipo de reação química envolvida no 5º passo reacional?
- Qual a estrutura química para o(s) alcino(s) intermediário(s).

- () 3. Mostrar através de equações químicas, como preparar os álcoois abaixo (**I-IV**) através de uma síntese que envolva, obrigatoriamente, compostos carbonílicos e reagentes de Grignard.



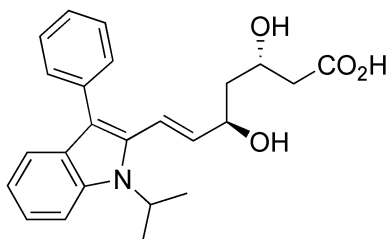
- () 4. A reação do diéster malonato de dimetila ($C_5H_8O_4$) com o acetaldeído (etanal) em condições básicas produz um composto de fórmula molecular $C_7H_{10}O_4$ (Reação de Knoevenagel).

- Com o auxílio do espectro de RMN 1H determine a estrutura do produto da reação;
- Sugira um mecanismo reacional provável para obtenção do produto.
- Os sinais mostrados na região de aproximadamente 3,80 ppm devem ser interpretados como um dubleto ou como dois singletos? Por quê?



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

- () 5. A *Fluvastatina* é um fármaco usado atualmente no tratamento da hipercolesterolemia. Considerando a estereoquímica completa definida na estrutura mostrada abaixo, responda:



- Assinale e determine a configuração da(s) dupla(s) ligação(s) e do(s) carbono(s) assimétrico(s) da molécula em análise.
- Desenhe a estrutura do enantiômero possível a partir do estereoisômero da *Fluvastatina* representada na figura inicial.
- Quantos estereoisômeros são possíveis para a *Fluvastatina*? Desenhe a estrutura de um par de diastereoisômeros indicando a configuração absoluta do(s) centro(s) assimétrico(s) envolvido(s) no par representado.

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:**

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 26/11/2018

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

Questões:

() 1. (a) Qual o volume de acetona, em mL, que deve ser adicionado a 5 mL do solvente terc-butanol para resultar num abaixamento da temperatura de congelamento (ΔT_c) do solvente de 6 °C?

Dados:

- Temperatura de congelamento do terc-butanol=25,1 °C.
- Constante crioscópica do solvente (terc-butanol): $K_c = 8,3 \text{ K Kg mol}^{-1}$
- Densidade do t-butanol=0,781 g mL⁻¹
- Densidade da acetona =0,790 g mL⁻¹

$$\Delta T_c = \frac{K_c M_2}{M_1 \bar{M}_2}$$

b) O coeficiente de viscosidade do etanol e do terc-butanol foi determinado utilizando-se o viscosímetro de Ostwald. Os dados dos tempos de escoamento dos álcoois e do padrão (água) são apresentados na tabela.

(i) Com base nos resultados experimentais qual dos álcoois apresenta a maior energia de ativação de fluxo (E_a)?

(ii) Explique a diferença nos valores de E_a com base na estrutura molecular dos álcoois. Considere que neste intervalo de temperatura a densidade dos líquidos não varie com a temperatura.

Amostra	T (°C)	t (s)
água	25	12,29
	30	11,44
	40	10,32
etanol	25	20,98
	30	18,63
	40	16,31
terc-butanol	25	31,93
	30	28,84
	40	23,93

Dados:

- densidade da água= 0,9971 g mL⁻¹;
- densidade do etanol=0,7910 g mL⁻¹;
- densidade do terc-butanol = 0,8080 g mL⁻¹;
- A viscosidade da água nas temperaturas de 25, 30 e 40 °C são 0,8904 cP, 0,7975 cP e 0,6529 cP, respectivamente;
- $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

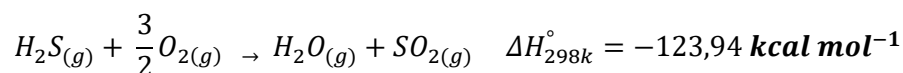
$$\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_2 = \frac{d_2 t_2}{d_1 t_1} ;$$

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}}$$

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

() 2. A reação abaixo foi realizada na temperatura de 298 K:



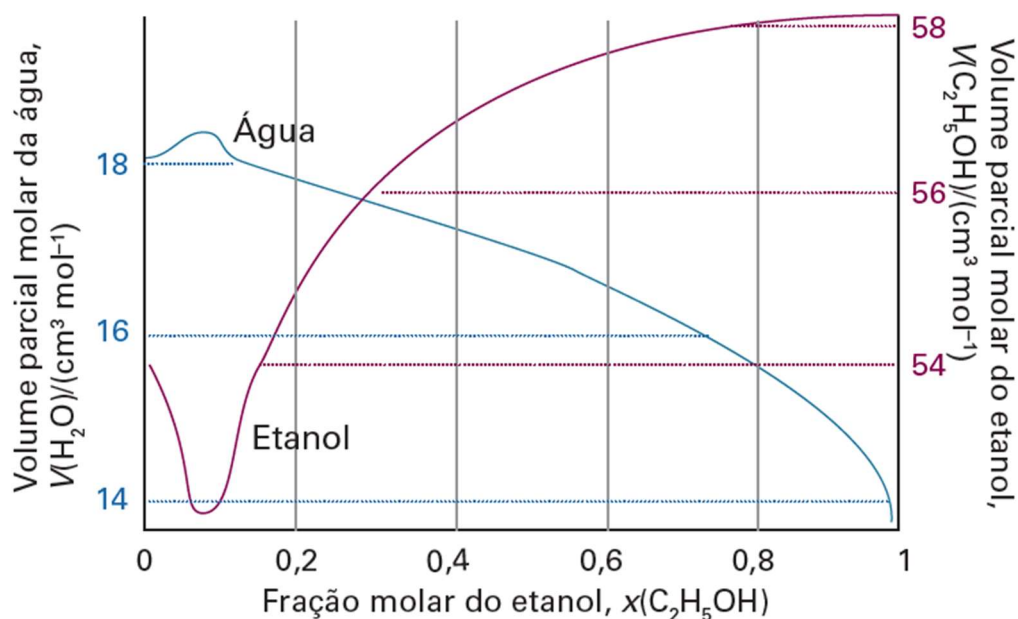
Utilizando a lei de Kirckhoff determinar a entalpia da reação, em cal mol^{-1} , na temperatura de 1000 K. Considera a capacidade calorífica dos produtos e reagentes independentes da temperatura, no intervalo de 298 a 1000 K.

Dados:

	$\bar{C}_p \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$
$H_2S_{(g)}$	6,9
$O_{2(g)}$	6,1
$H_2O_{(g)}$	7,2
$SO_{2(g)}$	6,8

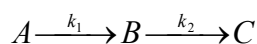
$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p \cdot dT \quad \text{Lei de Kirckhoff}$$

() 3. Os volumes parciais molares para água e etanol a 25 °C estão no gráfico abaixo. Nestas condições, calcule o volume total de uma solução que tenha 50 mL de água e 50 mL de etanol. (Dados: $V_T = n_A V_A + n_B V_B$. Massa água 18 g mol^{-1} ; Massa etanol 46 g mol^{-1})



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

() 4. Considere a reação unimolecular consecutiva de primeira ordem:



O perfil das concentrações das espécies em função do tempo é mostrado na figura 1:

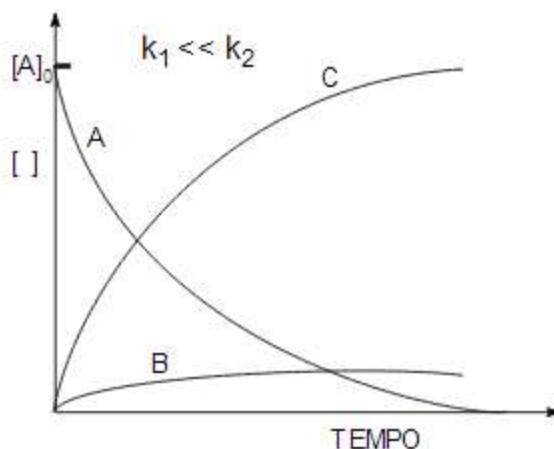


Figura 1. Perfil da concentração das espécies em função do tempo. Partindo-se da lei de velocidade para a formação da espécie C (equação 1) chegar na expressão que correlacione à concentração de C com o tempo (equação 2), aplicando-se a aproximação do estado estacionário para a espécie B.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \rightarrow [C] = [A]_0[1 - e^{-k_1 t}]$$

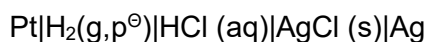
Equação 1

Equação 2

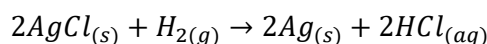
Dado:

$$\int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax} + cte$$

() 5. Considere a pilha:



no qual a reação global da célula é:



A 25 °C e com uma molalidade HCl de 0,010 mol kg⁻¹, ε = +0,4658 V.

(a) Escreva a equação de Nernst para esta pilha.

(b) Assumindo que a lei limite de Debye-Huckel seja válida para esta concentração, calcule ε⁰(AgCl, Ag).

Dados:

- $\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln[\prod_i (a_i)^{v_i}]$;
- $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$; $(aH^+)(aCl^-) = \gamma_{\pm}^2(m/m^0)^2$;
- $\gamma_{\pm} = 0.889$,
- Constante de Faraday 96485 C mol⁻¹.

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**