



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

PROVA DE SELEÇÃO
03/06/2019

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		

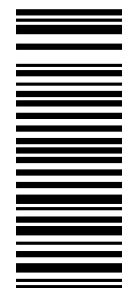


Tabela Periódica dos Elementos

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 294	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 – 03/06/2019

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

Questões:

- () 1. Com base nos conceitos envolvendo equilíbrio de neutralização, responda as questões abaixo:
- (a) Apresente a equação química que representa o equilíbrio de auto-protólise da água e informe a concentração esperada de H^+ e OH^- , bem como o pH e o pOH (apresente os cálculos). Dado: $K_w = 1 \times 10^{-14}$
- (b) Considere a reação da metilamina em água:
- $$H_3CNH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3CNH_3^+ + OH^-$$
- Sabendo-se que K_b para a metilamina é $4,4 \times 10^{-4}$, qual é o valor de K_a para o íon metilamônio?
- (c) Uma amostra específica de vinagre tem pH de 2,9. Supondo que o ácido acético seja o único ácido que o vinagre contém, calcule a concentração de ácido acético no vinagre. Dado: $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

- () 2. A padronização de uma solução de hidróxido de sódio foi realizada com hidrogeno ftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$), onde neutralização de 0,8124 g do padrão primário requereu 38,76 mL da base para atingir o ponto de equivalência.
- (a) Mostre a reação balanceada da titulação.
- (b) Qual é a concentração molar da base?
- (c) Como agem os indicadores ácido-base?
- (d) Dentre os indicadores de ponto final citados abaixo, qual deles é o mais adequado para ser utilizado nesta titulação? Indique a cor inicial e a cor final da solução?

Indicador	pH da zona de viragem	Cor ácida	Cor básica
Azul de timol	1,2 – 2,8	Vermelho	Amarelo
Fenolftaleína	8,2 – 9,8	Incolor	Rosa
Azul de bromotimol	6,0 – 7,6	Amarelo	Azul

- () 3. Em relação à técnica de espectrometria de absorção atômica, responda as questões abaixo:
- (a) Na determinação de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica com chama, geralmente, é utilizada uma adição de La. Justifique essa afirmativa.
- (b) Qual a finalidade do uso de modificadores químicos na determinação de analitos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite? Explique o porquê da utilização do nitrato de paládio(II) na determinação de Sb em água do mar?
- (c) Por que apenas elementos como As, Bi, Ge, Sb, Se, Te e Pb podem ser determinados por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS)?
- (d) A determinação de Hg pode ser feita por HG AAS? Justifique sua resposta.
- () 4. As medidas potenciométricas envolvem a utilização de uma célula galvânica com um eletrodo indicador e um eletrodo de referência.
- (a) Considerando esta configuração do sistema de medida, explique qual o papel do eletrodo indicador e do eletrodo de referência nas medidas potenciométricas.
- (b) Marque com (I) os eletrodos indicadores e com (R) os eletrodos de referência:
- () eletrodo de prata-cloreto de prata
- () eletrodo de carbono
- () eletrodo de calomelano
- () eletrodo de platina



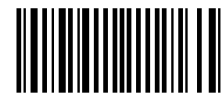
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:



- () 5. Em relação à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), responda as questões abaixo justificando:
- (a) Discuta a importância da escolha dos solventes de eluição na HPLC.
 - (b) Explique o que significa eluição por gradiente em HPLC destacando os aspectos práticos e quais variáveis são exploradas.
 - (c) Na cromatografia líquida em fase reversa, qual a polaridade das fases estacionária e móvel?



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 – 03/06/2019**

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

Questões:





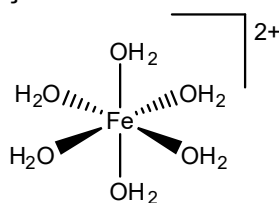
- () 1. As propriedades químicas e físicas das moléculas são determinadas em grande parte pelas ligações químicas e pelas estruturas eletrônicas. São dados dois grupos de moléculas e os valores médios de suas respectivas energias de dissociação de ligação em kJ mol^{-1} :

Grupo I		Grupo II	
	Energia de dissociação de ligação (kJ/mol)		Energia de dissociação de ligação (kJ/mol)
H_2	424	HF	543
N_2	932	HCl	419
O_2	484	HBr	354
F_2	146	HI	287

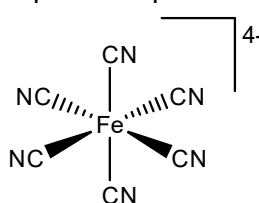
Fonte: BROWN, T.L.; LEMAY Jr, H.E.; BURSTEN, B.E.; BURDGE, J.R. *Química: a Ciência Central*. 9ª edição. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.

Considerando as estruturas de Lewis e as informações na tabela, informe se é verdadeiro (V) ou falso (F) as proposições a seguir:

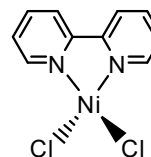
- () O aumento do raio covalente diminui a força da ligação.
 () A presença de pares isolados de elétrons em átomos vizinhos enfraquece as ligações.
 () Uma ligação dupla é três vezes mais forte do que uma ligação simples.
- () 2. Usando o artifício da Teoria dos orbitais moleculares (T.O.M.) e considerando as espécies O_2 , O_2^+ e O_2^{2-} .
- (a) Desenhe os respectivos diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares para estas espécies.
 (b) Calcule a ordem de ligação para estas espécies.
 (c) Baseado em suas respostas, qual das espécies é a mais estável e por quê?
- () 3. Através dos seus conhecimentos da Teoria do Campo Cristalino (TCC) para compostos de coordenação e das estruturas dos complexos representadas abaixo, responda:



complexo A



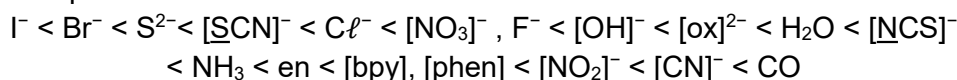
complexo B



complexo C

- (a) Mostre para os complexos A, B e C, através do diagrama de energia, se os mesmos formam complexos de spin baixo/alto;
 (b) Quais ligantes nos complexos A, B e C acima promovem retro-doação eletrônica? Explique.
 (c) Baseado na estrutura eletrônica e nos ligantes coordenados em cada complexo, você poderia prever qual destes complexos teria um espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis de mais baixa e de mais alta energia?

Série espectroquímica:



- () 4. Desenhe a geometria molecular de mais baixa energia para os compostos organometálicos abaixo e indique aquele que **NÃO** obedece à regra dos 18 elétrons.

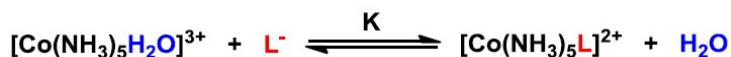
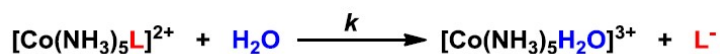
- (a) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
 (b) $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)]^+$
 (c) $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
 (d) $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$
 (e) $[\text{MnCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$



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



- () 5. Complexos de Co^{II} podem ser formados com os mais variados ligantes e participar de variadas reações de troca de ligantes devido a sua labilidade, mas este fato pode ser dependente da ligação metal-ligante (M-L) que afeta diretamente os valores das constantes cinéticas de troca (k) e constantes de equilíbrio (K) destes complexos. De acordo com a reação genérica, tabela de valores e com seus conhecimentos, responda:



Ligante	k (s^{-1})	K (M^{-1})
NCS^-	5.00×10^{-10}	470
F^-	8.60×10^{-8}	20
H_2PO_4^-	2.60×10^{-7}	7.4
Cl^-	1.70×10^{-6}	1.25
Br^-	6.30×10^{-6}	0.37
I^-	8.30×10^{-6}	0.16
NO_3^-	2.70×10^{-5}	0.077

- (a) Usando a teoria HSAB de Pearson, explique por que o complexo contendo o ligante tiocianato (NCS^-) tem constante de equilíbrio maior que o complexo com o ligante nitrato (NO_3^-).
- (b) Qual ligante da tabela é mais lábil? Explique.
- (c) Discuta as diferenças encontradas entre as constantes cinéticas e termodinâmicas de acordo com a natureza dos ligantes listados na tabela.



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:**





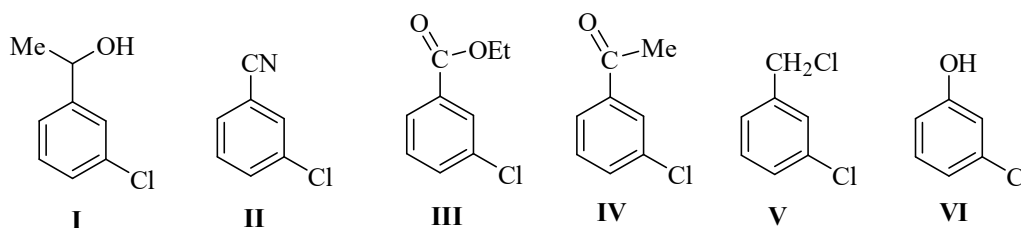
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 03/06/2019

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

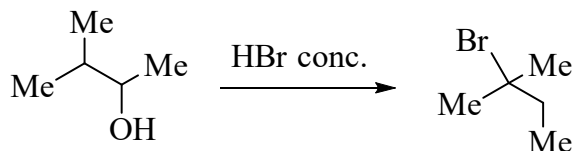
Questões:

- () 1. Qual seria a sequência correta para uma ordem crescente de pontos de ebulição nas séries de compostos químicos em (a), (b) e (c)? Justificar a ordem adotada para cada série.
- (a) *n*-Hexano (I), *n*-pentano (II), 2-metilpentano (III) e 2,2-dimetilpropano (IV), propano (V).
(b) *cis*-2-buteno (I), *trans*-2-buteno (II), 1-hepteno (III).
(c) H₂O (I), *n*-butano (II), etanol (III), éter dietílico (IV), glicerol (1,2,3-propanotriol) (V).
- () 2. O composto 2,2,5-trimetil-3-hexeno quando hidrogenado na presença de H₂/Pd conduz a um hidrocarboneto totalmente saturado.
- (a) Representar os isômeros *Z* e *E* do alceno precursor;
(b) Representar a estrutura química do alcano resultante da reação proposta?
(c) Quantificar os carbonos primários, secundários, terciários e quaternários no produto da reação?
(d) Analisar a ligação saturada C3-C4 do produto representando via *Projeções de Newman* representantes para as possíveis conformações *anti*, *syn* e *vici*.

- () 3. Considerando as moléculas I – VI representadas a seguir, responda:



- (a) Qual(is) molécula(s) poderia(m) originar o ácido *m*-clorobenzóico via reação de halofórmio, no caso específico, via reação de iodofórmio?
(b) Qual(is) molécula(s) poderia(m) originar o ácido *m*-clorobenzóico via reação de hidrólise em meio ácido ou básico?
(c) Qual(is) molécula(s) apresenta(m) carbono(s) quiral(is)?
(d) Colocar em ordem crescente de reatividade para uma reação de substituição eletrofílica aromática as moléculas II, IV, V e VI.
(e) Qual molécula apresentaria uma maior constante de acidez (*K_a*)? Justificar.
- () 4. O álcool 3-metil-2-butanol quando submetido a uma reação com HBr concentrado produz 2-bromo-2-metilbutano como produto majoritário (equação):



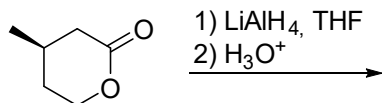
Atribuir verdadeiro (V) ou falso (F) para as afirmações a seguir:

- () Haverá a formação inevitável de H₂O como subproduto.
() Não há formação de carbocátions com estabilidade diferenciada.
() Uma migração interna de íon hidreto afeta a formação do produto.
() Houve um rearranjo de carbocátions.
() O íon brometo atua como uma espécie eletrofílica.
() Pode ocorrer a formação de alcenos.
() A reação não depende do meio ácido para ocorrer.
() Uma migração interna de metila não afetaria a formação do produto





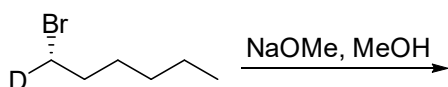
- () 5. Considerando as reações abaixo e os comentários adicionais, complete os quadros desenhando o produto majoritário esperado para cada reação (produtos **A-D**) e indique se o produto majoritário é opticamente ativo ou inativo.



Reação envolvida:
Substituição e adição simples à carbonila.
Produto: Diol



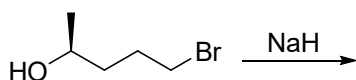
Produto opticamente: () ativo ou () inativo



Reação envolvida:
Substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}}2$).
Produto: Éter



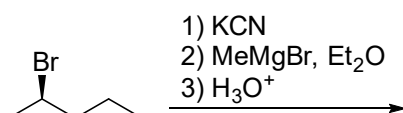
Produto opticamente: () ativo ou () inativo



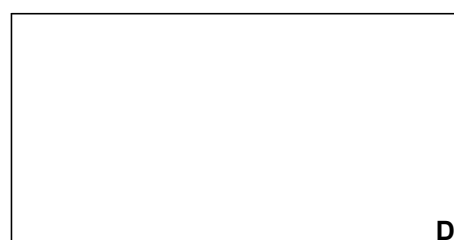
Reação envolvida:
Substituição nucleofílica com ciclização intramolecular.
Produto: Éter



Produto opticamente: () ativo ou () inativo



Reação envolvida:
Substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}}2$), adição nucleofílica, hidrólise de imina.
Produto: Cetona



Produto opticamente: () ativo ou () inativo



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 – 03/06/2019

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

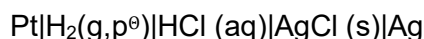
Questões:

- () 1. (a) Esboce o diagrama de fases (Pressão × Temperatura) da água mostrando os pontos normais de fusão e ebulição.
(b) A pressão crítica e a temperatura crítica da água são 217,75 atm e 374 °C, respectivamente. Em qual fase a água está presente acima dessas constantes críticas? Mostre esta fase no esboço do gráfico e diga por que não é possível liquefazer um gás que esteja acima da temperatura crítica por aumento de pressão.
(c) Com base no seu gráfico, explique o comportamento anômalo da água, no qual a fase sólida é menos densa que a fase líquida.

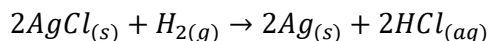
- () 2. A reação $A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)}$ ocorre num reator a volume constante de 20 L e apresenta uma constante de velocidade, na temperatura de 25 °C, igual a $0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcular a contração molar de A e B após transcorrido 5 minutos do início da reação, quando se parte de 5 moles de A e 2 moles de B.

$$\text{Dados: } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

- () 3. Considere a pilha:



no qual a reação global da célula é:



A 25 °C e com uma molalidade do HCl de $0,010 \text{ mol kg}^{-1}$, $E = +0,4658 \text{ V}$.

- (a) Escreva a equação de Nerst para esta pilha.
(b) Calcule o ΔG e o ΔG^0 , em kJ mol^{-1} , para esta pilha.
(c) Assumindo que a lei limite de Debye-Hückel seja válida para esta concentração, calcule o E teórico para esta célula.

$$\text{Dados: } \text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \quad E^0 = +0,22 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q; \Delta G = -nFE; \Delta G^0 = -nFE^0; F = 96485 \text{ C mol}^{-1}; R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}, \text{ onde } A = 0,509 \text{ a } 25 \text{ } ^\circ\text{C}; I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{m_i}{m_0} \right); Q = \prod_i a_i^{v_i}; a_{m,i} = \gamma_{m,i} m_i / m^0$$

- () 4. A isomerização do octano a iso-octano possui nas condições padrões, $\Delta G^0 = -3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ na temperatura de 25 °C. A entalpia padrão de reação é $\Delta H^0 = -16,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ e que seja constante no intervalo de 20 a 80 °C. Determinar a constante de equilíbrio da reação de isomerização na temperatura de 80 °C.

$$\text{Dados: } \Delta G^0 = -RT \ln K \quad ; \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- () 5. Sob pressão de 1 bar, o calor absorvido na vaporização de etanol líquido é de $43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ na sua temperatura de ebulição ($T_{eb} = 78,2 \text{ } ^\circ\text{C}$). Determine a ΔG^0 para a vaporização de 29,16 mL de etanol líquido nas temperaturas de (a) 78,2 °C e (b) 85 °C. Comente os resultados obtidos.

Dados: densidade do etanol: $0,789 \text{ g mL}^{-1}$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} \quad ; \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

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**

