



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

PROVA DE SELEÇÃO
27/11/2017

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

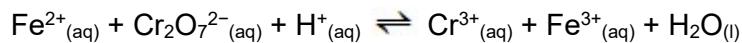
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 27/11/2017

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

Questões:

- () 1) Considerando uma solução aquosa de amônia com concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, calcule a concentração das espécies geradas durante a dissociação em água e o pH da solução. ($K_b = 1,80 \times 10^{-5}$). Marque a alternativa correta:
- (a) $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 11,13
(b) $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 2,87
(c) $4,24 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 11,63
(d) $4,24 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 2,37
(e) $9,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 8,95
- () 2) A volumetria de oxirredução pode ser empregada na determinação da concentração de ferro em produtos farmacêuticos. Considere que uma massa de 0,5897 g de um produto farmacêutico tenha sido dissolvida em solução ácida e, por meio de tratamento adequado, todo o ferro presente na amostra tenha sido convertido a Fe^{2+} . A seguir, titulou-se com solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $5,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O volume gasto de solução titulante foi de 15,50 mL. Com base nestas informações e na equação química (não balanceada) responda as questões abaixo.



- (a) Determine a concentração porcentual (m/m) de Fe^{2+} presente na amostra de suplemento;
(b) Comente pelo menos duas diferenças da utilização de soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em relação ao uso de soluções de KMnO_4 na volumetria de oxirredução.
- () 3) Considerando as técnicas de cromatografia a gás (CG) e cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), descreva:
- (a) Duas fases estacionárias utilizadas em cada técnica. Destaque o princípio que rege a separação dos analitos em cada caso.
(b) Duas fases móveis utilizadas em cada técnica.
(c) Explicar como se pode melhorar a resolução do cromatograma em CG e CLAE após a escolha das respectivas fases estacionárias.
- () 4) A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama é suscetível a diversas interferências. Neste sentido cite:
- (a) Dois tipos de interferências espectrais e como corrigi-las.
(b) Dois tipos de interferências não espectrais e como corrigi-las.
- () 5) Detectores amperométricos têm sido empregados com grande frequência em análises cromatográficas (HPLC) nos últimos anos. Considerando que a amperometria pode ser definida conceitualmente como uma “voltametria de potencial constante”, explique:
- (a) O princípio da medida eletroanalítica na detecção amperométrica.
(b) Os tipos de eletrodos que compõem a célula de detecção amperométrica

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:

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 – 27/11/2017**

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

Questões:

- () 1. Transições eletrônicas entre níveis de energia são muito comuns nos elementos da tabela periódica. Com base neste contexto e aplicando a Equação de Rydberg, calcule e assinale a alternativa **CORRETA** com o valor da energia (em m^{-1}) e do comprimento de onda (em nm) de uma transição entre os níveis de energia $n = 2$ para $n = 3$. (Dados: $R_H = 1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$).
- (a) $E = 1,52 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = 400 \text{ nm}$ (Região do visível);
(b) $E = 1,52 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = 355 \text{ nm}$ (Região do UV);
(c) $E = 1,52 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = 250 \text{ nm}$ (Região do visível);
(d) $E = 1,52 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = 656 \text{ nm}$ (Região do visível);
(e) $E = 1,52 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda = 700 \text{ nm}$ (Região do UV).
- () 2. Sólidos iônicos formam retículos cristalinos ordenados, sendo dependentes dos tamanhos dos íons envolvidos no arranjo. Através do Ciclo de Born-Haber, que descreve o processo termodinâmico de formação de um retículo cristalino, pergunta-se:
(a) Monte (desenhe) o ciclo termodinâmico da formação do cloreto de sódio (NaCl) e calcule o valor da energia de formação (ΔH_f) para este sólido, com base nos valores apresentados abaixo.
(b) Desenhe a cela unitária do cloreto de sódio, indicando o número de coordenação (N.C.) dos íons Na^+ e Cl^- .
- Dados: Energia de ionização (E_I) = 496 kJ mol^{-1} ; Afinidade eletrônica (AE) = -349 kJ mol^{-1} ; Energia de atomização (ΔH_{atom}) = 107 kJ mol^{-1} ; Energia de dissociação (ΔH_{dissoc}) = 243 kJ mol^{-1} ; Energia reticular do cloreto de sódio (ΔH_{ret}) = -788 kJ mol^{-1} .
- () 3. Compostos de boro são muito estudados na química dos elementos representativos e amplamente utilizados como ácidos de Lewis em reações químicas, tais como os haletos de boro BX_3 ($X = \text{F, Cl, Br ou I}$). A partir desta informação, responda:
(a) Porque os haletos de boro possuem o comportamento de um ácido de Lewis? Explique.
(b) Entre os haletos de boro acima citados, qual é o **MAIS** ácido e por quê? Explique.
(c) Entre os compostos tricloreto de boro (BCl_3) e tricloreto de índio (InCl_3), qual será mais ácido e por quê? Explique.
- () 4. Podemos estimar a estabilidade de um composto de coordenação pelos valores das Energias de Estabilização do Campo Cristalino (EECC), juntamente dos valores de desestabilização de repulsão coulombica e de troca de elétrons (Π_{total}) em um complexo, utilizando a equação abaixo:

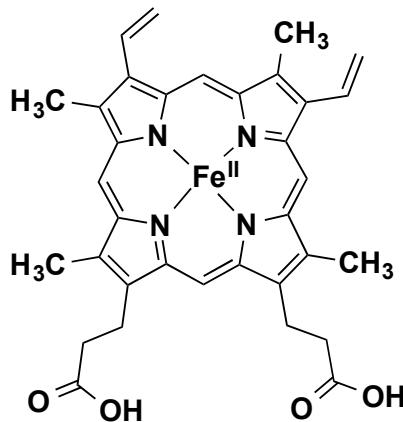
$$E_{\text{total}} = -\text{EECC} + n\Pi_{\text{total}} \quad (n = \text{número de pares de elétrons emparelhados})$$

Com base nestes dados, responda:

- (a) Desenhe os diagramas de energia pela Teoria do Campo Cristalino para o complexo octaédrico genérico contendo íons Fe^{II} na situação de *spin alto* e de *spin baixo*.
(b) O complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é de *spin alto* ou de *spin baixo*? Prove através dos valores das energias totais, onde $\Delta_O = 9350 \text{ cm}^{-1}$, $\Pi_{\text{total}} = 17600 \text{ cm}^{-1}$.

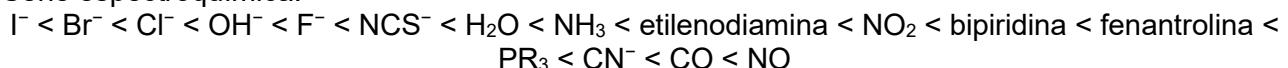
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

- () 5. A hemoglobina (Hb) é uma metaloproteína que contém íons ferro(II) presente nos glóbulos vermelhos (eritrócitos) e que permite o transporte de oxigênio pelo sistema circulatório. Com base na estrutura abaixo da protoporfirina IX de ferro (sítio ativo), responda as seguintes perguntas:



- (a) Baseado nas propriedades ácido-base de Pearson, entre um tiol ($\text{R}-\text{SH}$) e um fenol ($\text{R}-\text{OH}$), qual espécie irá se coordenar melhor a íons Fe^{II} ? Explique.
- (b) Quando a porfirina contendo Fe^{II} reage com íons cianeto (CN^-) forma-se um complexo intermedioário penta-coordenado. A partir desta afirmação, desenhe um diagrama de energia seguido a Teoria do Campo Cristalino (TCC) para complexos penta-coordenados (geometria piramidal de base quadrada).
- (c) Entre os ligantes Cl^- , NH_3 e CO , qual irá estabilizar mais o complexo de ferro(II)? Explique com base nas teorias de ligação para compostos de coordenação.

Série espectroquímica:



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:

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 – 27/11/2017

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

Questões:

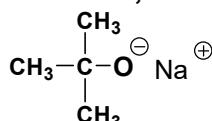
() 1. Há uma diferença de reatividade entre o 1-cloropentano, 2-cloropentano e 3-cloropentano com iodeto de potássio em acetona (solvente). Com base nesta afirmação, responda:

(a) qual é o haleto de alquila mais reativo e por quê?

(b) qual pode originar um produto com centro assimétrico? Por quê?

(c) Para a reação em questão, considere a configuração absoluta do centro assimétrico no haleto de alquila decifrado em (b), como sendo (*R*) e atribua a uma configuração absoluta do produto da reação, representando o mesmo em três dimensões.

() 2. Considerando que quando o 2-bromo-2,3-dimetilbutano reage com AS BASES: terc-butóxido de sódio ou etóxido de sódio, sob condições de eliminação de 2^a ordem (E2), dois alcenos (2,3-dimetil-but-1-eno e 2,3-dimetil-but-2-eno) são formados, pergunta-se:



Terc-butóxido de sódio



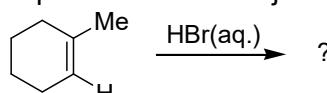
Etóxido de sódio

(a) Qual das bases mostradas acima levaria PREFERENCIAMENTE à obtenção do 2,3-dimetil-but-1-eno em maior porcentagem? Explicar.

(b) Qual das bases mostradas acima levaria PREFERENCIALMENTE à formação do 2,3-dimetil-but-2-eno em maior rendimento? Explicar.

() 3. Considerando a reação de 1-metil-cicloexeno com ácido bromídrico aquoso:

(a) Mostrar o(s) produto(s) da reação apresentando uma justificativa para sua resposta.



(b) Propor um mecanismo reacional para a reação mostrando a estrutura do intermediário (se existir), a etapa lenta (se existir), o(s) complexo(s) ativado(s) e o(s) produto(s) respectivo(s).

(c) Considerando os dados das tabelas abaixo quando a reação é realizada a 25 °C, pergunta-se: Qual é a ordem da reação para cada um dos reagentes? Qual é a ordem global da reação?

Experimento 1

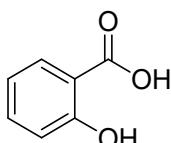
[HBr] inicial mmol L ⁻¹	[alceno] inicial mmol L ⁻¹	Velocidade inicial (10 ⁻³) (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
4,6	5,55	1,15
5,1	5,55	1,28
5,6	5,55	1,4

Experimento 2

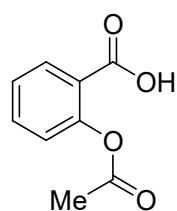
[HBr] inicial mmol L ⁻¹	[alceno] inicial mmol L ⁻¹	Velocidade inicial (10 ⁻³) (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
6,5	4,3	1
6,5	2,5	0,5
6,5	0,9	0,25

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

() 4. Considerando as estruturas do ácido salicílico (AS) e do ácido acetilsalicílico (AAS), dadas abaixo, responder:



Ácido salicílico (AS)



Ácido acetilsalicílico (AAS)

(a) Mostrar a equação química para síntese do ácido acetilsalicílico a partir do ácido salicílico e anidrido acético em meio ácido.

(b) Sugerir um mecanismo reacional para a reação mostrada em (a).

(c) A hidrólise do AAS pode ser a maior razão para a sua instabilidade em solução aquosa. Assim, mostrar os produtos formados e o mecanismo da reação de hidrólise do AAS.

(d) O AS possui dois valores de pK_a : 3,0 e 13,4. Atribua os pK_a s aos respectivos grupos funcionais presentes no AS e explique (usando reações de equilíbrio químicos, caso necessário) a variação dos valores de pK_a destes grupos funcionais no AS quando comparados, respectivamente, ao fenol e ao ácido benzóico.

Dados: pK_a do fenol (C_6H_5OH) = 10 e o pK_a do ácido benzóico (C_6H_5COOH) = 4,2.

(e) Considerando a reatividade do AS em uma reação de substituição eletrofílica aromática subsequente: o anel aromático deste composto estaria ativado ou desativado? Explicar.

5. Relacionar os exemplos das reações orgânicas descritas no Quadro 1, com: (a) o tipo (mecanismo) de reação dados no Quadro 2 e (b) os orbitais moleculares de fronteira envolvidos nas respectivas reações dados no Quadro 3.

Quadro 1. Exemplos de Reações Orgânicas

- | |
|--|
| (A) Reação do 4-clorobenzaldeído com acetona em meio básico |
| (B) Brometo de benzila com amônia em solução de bicarbonato de sódio |
| (C) Fenilmetiléter (metoxibenzeno) + Br_2 na presença de $FeBr_3$ |
| (D) Fenilmetilcetona (acetofenona) e brometo de metilmagnésio em THF |

Quadro 2. Tipos (mecanismos) de reações orgânicas e orbitais moleculares de fronteira envolvidos na etapa determinante da velocidade da reação.

- | |
|---|
| Tipos (mecanismos) de reações orgânicas |
| () reação de substituição eletrofílica aromática |
| () substituição nucleofílica alifática de segunda ordem (SN_2) |
| () reação de adição nucleofílica |
| () reação de condensação |

Quadro 3. Orbitais moleculares de fronteira envolvidos na reação.

- | |
|---|
| Orbitais moleculares de fronteira |
| () π^* (LUMO) e n (HOMO) |
| () σ^* (LUMO) e π_{ligante} (HOMO) |
| () σ^* (LUMO) e n (HOMO) |
| () π^* (LUMO) e n (HOMO) |

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:

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:

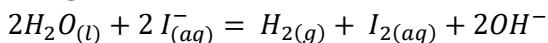
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 27/11/2017

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

Questões:

- () 1) As entalpias de combustão do metano, carbono grafite e do gás hidrogênio a temperatura de 298 K são, $-890,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A entalpia de formação do metano, em kJ/mol , nesta temperatura é:
- (a) +211,0
(b) +74,8
(c) -74,8
(d) -211,0
(e) Nenhuma das respostas anteriores

- () 2) Uma corrente de 1,24 mA passa através de uma solução aquosa de KI, durante 20 min, empregando-se uma célula com eletrodos de grafite. Para produzir essa corrente um potencial de 3,0 V é aplicado ao sistema de eletrodos de grafite. Observa-se a eletrólise da solução aquosa de KI, cuja reação global é dada por:



Com base no enunciado do problema determine:

- (a) o número de Faradays que circulam no sistema;
(b) o volume de gás hidrogênio desprendido, nas CNTP;
(c) a energia de Gibbs padrão (ΔG°) da reação global. Dado: $F = 96.500 \text{ C}$; $Q = It$; $\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ$

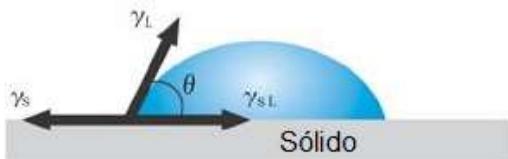
Tabela: Potenciais padrões de redução.

Semirreação	$\varepsilon^\circ_{red} (\text{V})$
$2H_2O_{(l)} + 2e^- = H_{2(g)} + 2OH^-$	-0,83
$I_{2(aq)} + 2e^- = 2I_{(aq)}^-$	+0,54

- () 3) Considere a gota de um líquido na superfície de um sólido como mostrado na figura. A tensão superficial do líquido é de $72,75 \text{ mN m}^{-1}$ na temperatura de 25°C e o ângulo de contato (θ) é de 60° .

- (a) Partindo-se da equação de Dupré (Eq.1) chegue na equação de Young (Eq. 2);
(b) Calcule o trabalho de adesão e diga se o líquido molha parcialmente a superfície do sólido.
(c) Considerando-se que o líquido seja a água e o sólido seja o vidro, qual o efeito sobre o ângulo de contato e sobre o trabalho de adesão quando se aplica uma camada de cera na superfície do sólido.

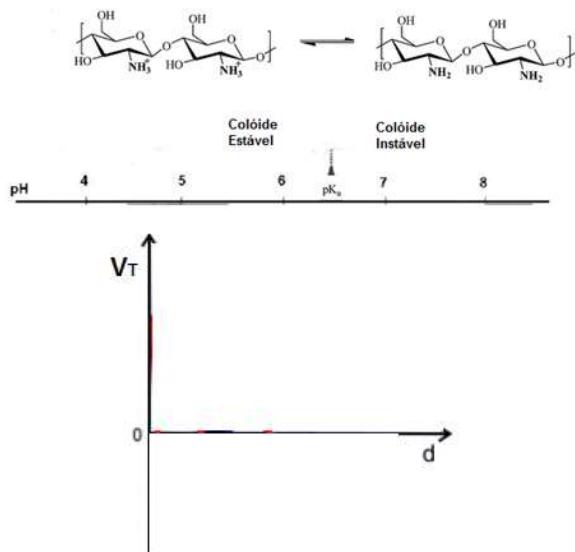
$$w_a = (\gamma_s + \gamma_l) - \gamma_{s/l} \rightarrow w_a = \gamma_l(1 + \cos\theta) \quad \text{Eq. (1)} \quad \text{Eq. (2)}$$



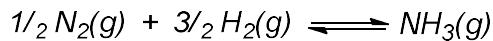
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

() 4) O grupo NH_3^+ da quitosana tem um valor de pK_a de 6,5, o qual torna a macromolécula um polímero em meio ácido e um polímero neutro em meio básico (ver figura abaixo). A estabilidade das dispersões coloidais da quitosana é dependente do pH do meio, precipitando acima de seu pK_a .

- (a) utilizando-se a teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Oberbeck) explique a estabilidade da dispersão coloidal em meio ácido e a instabilidade da dispersão em meio básico;
(b) no gráfico abaixo, trace o perfil da curva de energia potencial total (V_T) (atração + repulsão) em função da distância (d) de separação entre as partículas de quitosana no pH = 4 e pH = 8;
(c) assinale no gráfico, quando for o caso, o máximo primário de repulsão e o mínimo primário de atração.



() 5) A síntese de amônia (Processo Haber-Bosch) é considerada, por muitos, uma das reações químicas mais importantes da humanidade.



De fato, grande parte da produção de fertilizantes está atrelada a esta reação. Estima-se ainda que esta síntese consuma de 1 a 2% de toda a energia que é produzida no mundo inteiro. Além de ser uma reação exotérmica ($\Delta H_R^0 = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), sua energia de Gibbs padrão de reação é cerca de -33 kJ mol^{-1} , ou seja, é uma reação espontânea a 25°C e tem uma constante de equilíbrio de $K = 6,1 \times 10^5$. Neste sentido:

- (a) qual o motivo para que a síntese seja feita a aproximadamente 450°C e não a temperatura ambiente uma vez que, sendo uma reação exotérmica, sua constante de equilíbrio deve diminuir com o aumento de temperatura?
(b) Usando a equação de van't Hoff, ($\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$), calcule a nova constante de equilíbrio para esta reação a 450°C ;
(c) Se você fosse o químico responsável por uma planta que produzisse da amônia, usando o princípio de Le Chatelier, qual propriedade você mudaria (além do catalisador já presente) para deslocar o equilíbrio para o aumento da produção de amônia nesta temperatura de 450°C ? (Dados: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

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**

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**