



**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     |                                |      |
| <b>Total</b>       |                                |      |

## 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 – 26/11/2018**

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

---

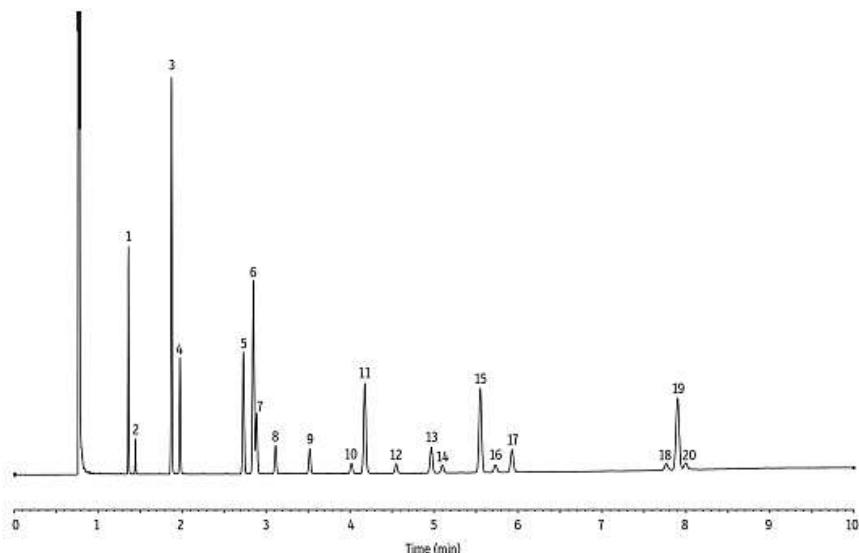
**Questões:**

- ( ) 1. Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido, o pH e pOH de uma solução aquosa de NaOH 0,200 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C. (Dados: K<sub>w</sub> = 1x10<sup>-14</sup>)
- ( ) 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 mol L<sup>-1</sup>.  
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 potencióstatos se limitam à aplicação de potenciais entre -2,0 V e +2,0 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 m x 0,32 mm (d.i.) com 0,25 µm de espessura de filme. As fases (estacionária e móvel) empregadas foram polietileno glicol e hidrogênio ultrapuro (1,2 mL min<sup>-1</sup>), respectivamente. As seguintes condições cromatográficas foram empregadas:

- Temperatura da Coluna: 195 °C → 5 °C/min até → 240 °C (1 min);
- Temperatura do Injetor: 250 °C;
- Temperatura do Detector: 250 °C;
- Volume de Injeção: 0,5 µL.

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 µm;
- c) a taxa de aquecimento utilizada na programação linear de temperatura for de 20 °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:

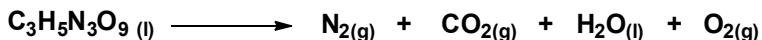
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**QUÍMICA INORGÂNICA – Prova de Seleção Mestrado/Doutorado – 26/11/2018**

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

---

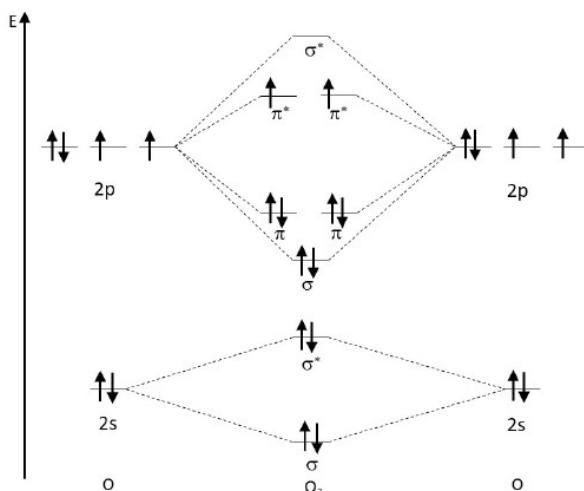
**Questões:**

- ( ) 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 nitroglycerina 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?

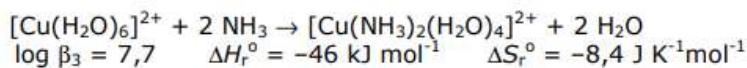
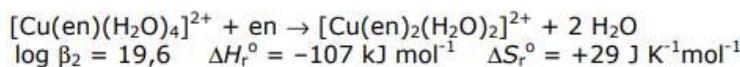
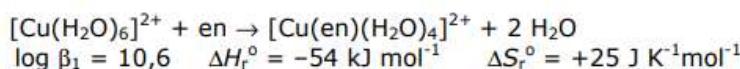
Não colocar seu nome nesta folha; a prova é identificada por código:

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

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

Calcule a energia liberada, quando 0,5 mol de íons Ca<sup>2+</sup>(g) interage com 0,5 mol de Cl<sup>-</sup>(g) para formar CaCl<sub>2</sub>(s).

- ( ) 4. Abaixo temos alguns parâmetros para a formação de determinados complexos de cobre(II) (en = etilenodiamina = H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>):



De acordo com as reações apresentadas e seus conhecimentos responda:

(a) Calcule os valores de  $\Delta G_r^\circ$  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  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  ou no complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ? Explique o porquê.

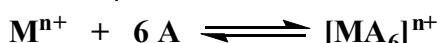
- ( ) 5. Três ligantes A, B e C foram utilizados para preparar complexos octaédricos de um metal M<sup>n+</sup>. As concentrações de metal e ligantes foram idênticas em todos os casos. Os espectros de absorção UV-Vis de soluções aquosas dos complexos foram obtidos em cubetas de 1,0 cm, e estão apresentados abaixo.

Com base nos espectros apresentados, responda:

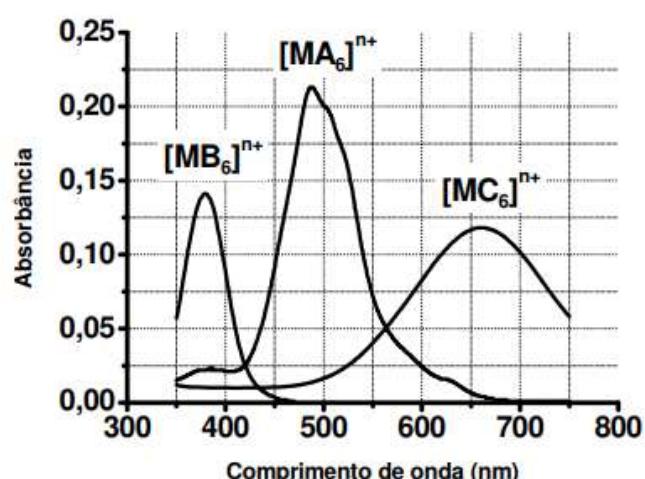
(a) Qual dos três ligantes (A, B, C) induz o desdobramento de campo cristalino ( $\Delta_0$ ) de maior energia? Explique.

(b) Sabendo-se que a máxima absorvância molar do complexo  $[\text{MC}_6]^{n+}$  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.

---

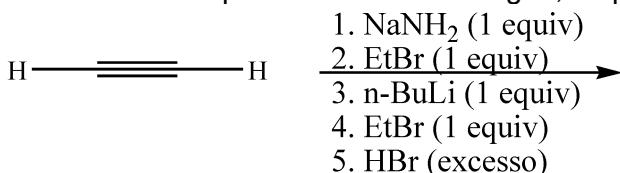
**Questões:**

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



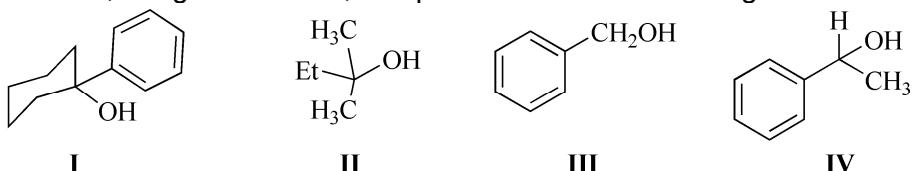
- Determine a estrutura química dos produtos **A** e **B**;
- Quais os tipos de reações químicas envolvidas para a síntese de **A** e **B**?
- Teoricamente, poderia ser esperado mais de produto para a reação 2)? Qual?
- Por que o produto **B** seria isolado como produto majoritário na reação 2)?

- ( ) 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.

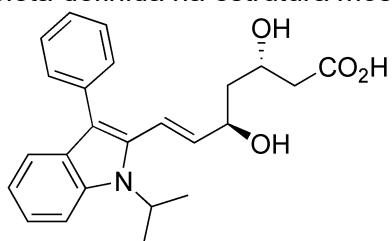


- ( ) 4. A reação do diéster malonato de dimetila ( $C_5H_8O_4$ ) com o acetaldeído (etanal) em condições básicas produz um composto de fórmula molecular  $C_7H_{10}O_4$  (Reação de Knovenagel).  
a) Com o auxílio do espectro de RMN  $^1H$  determine a estrutura do produto da reação;  
b) Sugira um mecanismo reacional provável para obtenção do produto.  
c) Os sinais mostrados na região de aproximadamente 3,80 ppm devem ser interpretados como um dubletô 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 ( $\Delta T_c$ ) 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<sup>-1</sup>
- Densidade da acetona =0,790 g mL<sup>-1</sup>

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

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.

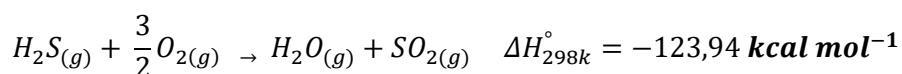
| Amostra      | T (°C) | t (s) |
|--------------|--------|-------|
| água         | 25     | 12,29 |
|              | 30     | 11,44 |
|              | 40     | 10,32 |
| etanol       | 25     | 20,98 |
|              | 30     | 18,63 |
|              | 40     | 16,31 |
| terc-butanol | 25     | 31,93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

Dados:

- densidade da água= 0,9971 g mL<sup>-1</sup>;
- densidade do etanol=0,7910 g mL<sup>-1</sup>;
- densidade do terc-butanol = 0,8080 g mL<sup>-1</sup>;
- A viscosidade da água nas temperaturas de 25, 30 e 40 °C são 0,8904 cP, 0,7975 cP e 0,6529 cP, respectivamente;
- $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ;
- $$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} ;$$
- $$\eta = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

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

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



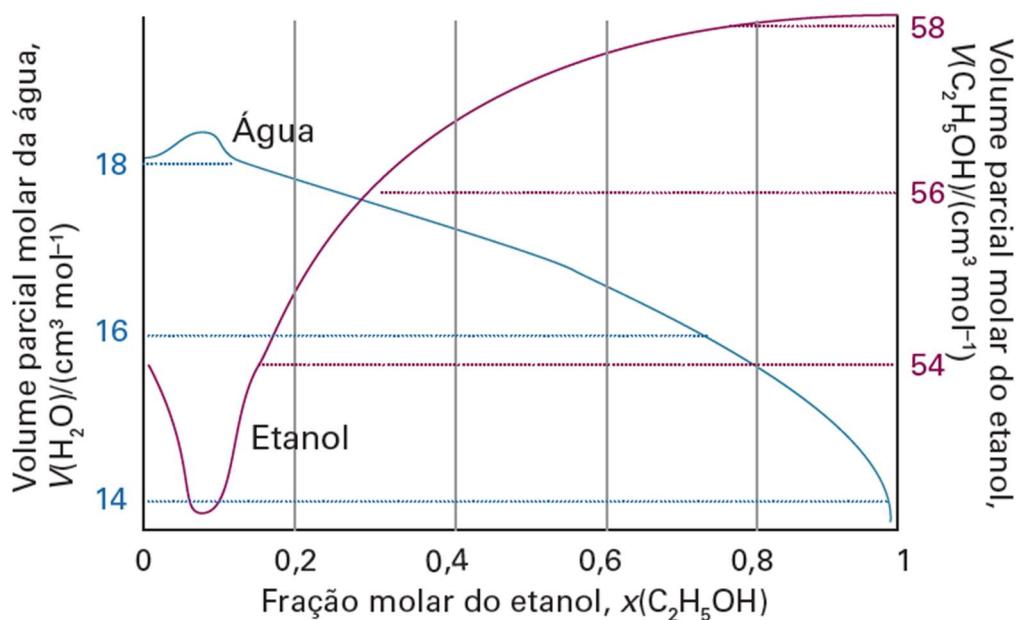
Utilizando a lei de Kirckhoff determinar a entalpia da reação, em  $\text{cal mol}^{-1}$ , na temperatura de 1000 K. Considera a capacidade calorífica dos produtos e reagentes independentes da temperatura, no intervalo de 298 a 1000 K.

Dados:

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

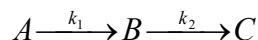
$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p \cdot dT \quad \text{Lei de Kirchhoff}$$

- ( ) 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  $\text{mol}^{-1}$ ; Massa etanol 46 g  $\text{mol}^{-1}$ )



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:

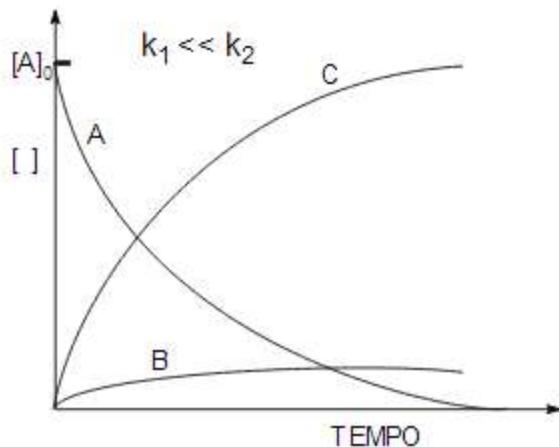


Figura 1. Perfil da concentração das espécies em função do tempo.

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.

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

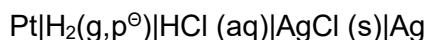
Equação 1

Equação 2

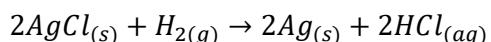
Dado:

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

( ) 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<sup>-1</sup>,  $\varepsilon = +0,4658$  V.

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

(b) Assumindo que a lei limite de Debye-Hückel seja válida para esta concentração, calcule  $\varepsilon^0(\text{AgCl}, \text{Ag})$ .

Dados:

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

*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**