



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
EXAME DE SELEÇÃO PARA INGRESSO NO PPGQ – 2020/01
NÍVEL MESTRADO E DOUTORADO

Candidato(a) Número: _____

REGRAS GERAIS PARA REALIZAÇÃO DA PROVA

1. **Não coloque seu nome na prova;**
2. Coloque o número correspondente da lista de presença no local reservado em todas as folhas;
3. Para realização da prova serão entregues 12 (doze) folhas, as quais contêm as questões das seguintes áreas: Físico-Química, Química Analítica, Química Inorgânica e Química Orgânica;
4. As respostas devem ser a caneta, abaixo da referida questão, podendo ser utilizado o verso da folha, caso necessário;
5. As folhas de rascunho, fornecidas pela comissão de seleção, deverão ser entregues juntamente com a prova;
6. A duração da prova é de 4 (quatro) horas e será comunicado aos presentes quando faltarem 20 minutos para seu término;
7. O candidato poderá utilizar para resolução das questões: caneta esferográfica, lápis ou lapiseira, borracha, calculadora e régua;
8. A Tabela Periódica será fornecida juntamente com a prova;
9. Os 2 (dois) últimos candidatos deverão permanecer na sala até que ambos entreguem a prova;
10. Comprovante(s) de artigo(s) aceito(s) recentemente, após o período de inscrição, pode(m) ser entregue(s) para a comissão até o início da prova escrita.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE FÍSICO-QUÍMICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

Questão 1. Uma amostra de 4,00 mols de He se expande isotermicamente, a 33°C, de 20,0 cm³ até 40,0 cm³, **(a)** reversivelmente e **(b)** contra uma pressão externa constante igual à pressão final do gás. Em cada processo, calcule q , w , ΔU e ΔH . Assuma comportamento de gás ideal.

(c) Discuta a diferença entre os valores encontrados de w para os dois processos.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE FÍSICO-QUÍMICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

Questão 2. Em um estado da oxidação do etanol catalisada pela álcool desidrogenase, a concentração molar do etanol diminuiu em uma reação de primeira ordem de 560 mmol dm^{-3} para $22,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $2,12 \times 10^4 \text{ s}$.

(a) Qual é a constante de velocidade da reação?

(b) Determine o tempo de meia-vida para a oxidação do álcool.

(c) Quanto tempo levará para a concentração de etanol cair para $1/12$ de seu valor inicial?



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE FÍSICO-QUÍMICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

Questão 3. A cidade de Pelotas é conhecida por ter variações bruscas de temperatura em curtos períodos de tempo, e sabe-se que a temperatura em geral influencia a cinética e a termodinâmica de reações químicas.

Por exemplo, para a reação $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$, temos que $\Delta_r H^\circ = -196 \text{ kJ/mol}$ e $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$ a 298 K .

Responda:

- (a) Explique o que ocorre com a composição de equilíbrio da reação caso a temperatura do sistema aumentar.
- (b) Explique o que ocorre com a constante de equilíbrio-padrão da reação com o aumento de temperatura e relacione com a resposta da letra (a).
- (c) Explique o que ocorre com a velocidade da reação quando a temperatura do sistema aumenta.

Formulário

$$pV = nRT \quad | \quad \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot t \quad | \quad \Delta U = q + w \quad | \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad | \quad w = -p \Delta V$$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad | \quad \frac{dK^\circ}{dT} = K^\circ \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$M(\text{He}) = 4 \text{ g/mol} \quad | \quad T/\text{K} = 273,15 + T/^\circ\text{C} \quad | \quad w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$q_V = nC_{v,m} \Delta T \quad | \quad q_P = nC_{p,m} \Delta T \quad | \quad \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

1) O ácido fosfórico (H_3PO_4) é usado por indústrias para acidificar alimentos como os refrigerantes e xaropes. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a atribuição de aditivos para bebidas não alcoólicas estabelece como limite máximo de ácido fosfórico o valor de 0,070 g/100mL. (0,07%). A titulação potenciométrica normalmente é aplicada para se determinar a concentração de ácido fosfórico nestas amostras.

Com base nestas informações, responda as seguintes questões:

- Quais as vantagens em realizar a determinação de H_3PO_4 por titulação potenciométrica em relação à volumetria de neutralização com o uso de indicadores?
- Na titulação do H_3PO_4 com NaOH são observados apenas os 1º e 2º ponto de equivalência. Por quê?
- Uma alíquota de 50 mL de refrigerante foi titulada com NaOH 0,1 mol/L para determinação da concentração do H_3PO_4 por potenciometria. O primeiro ponto de equivalência requereu um volume de 5,30 mL da base e o segundo ponto de equivalência requereu 9,10 mL. Com base nestas informações, calcule a concentração do ácido fosfórico na amostra de refrigerante, em g/100 mL.

Dados:

$$K_{a1}: 7,11 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2}: 6,34 \times 10^{-8}$$

$$K_{a3}: 4,22 \times 10^{-13}$$

Peso molecular H_3PO_4 : 98 g/mol



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

2) Sobre os métodos instrumentais de análise, responda as seguintes questões:

- a) Faça um desenho esquemático do espectrômetro de absorção molecular (UV-Vis) e explique a função de cada componente.
- b) Com relação às técnicas de extração líquido-sólido e líquido-líquido, comente as vantagens e desvantagens de cada uma.
- c) Qual a principal diferença entre a técnica de cromatografia em coluna (em vidro) com a de alta resolução (HPLC)?
- d) Qual a função da lâmpada de cátodo oco e do monocromador nas técnicas de espectrometria de absorção atômica?



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

3)

- a) Você recebeu no laboratório, uma amostra de sedimento com o intuito de se avaliar a concentração de Pb, um elemento tóxico. Explique a sequência analítica que você empregaria para realizar esta determinação.
- b) Um material de referência certificado de sedimento foi analisado por três analistas diferentes para a determinação de Pb. Sabendo que o valor certificado de Pb é de $0,65 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, classifique os analistas em relação a precisão e a exatidão dos resultados.

Tabela 1. Resultados

Concentração de Pb obtida, mg kg^{-1}		
Analista 1	Analista 2	Analista 3
$0,68 \pm 0,11$	$0,66 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,04$



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE QUÍMICA INORGÂNICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____

Questão 1:

a) (0,5) Explique porque o raio atômico diminui à medida que aumenta o número de elétrons na camada de valência, como mostrado na tabela abaixo para o período 3.

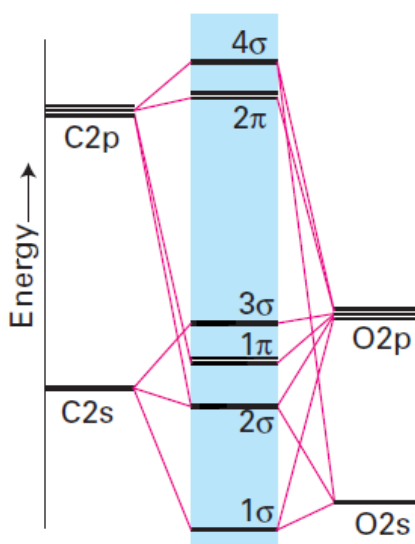
Tabela: Raio atômico em *pm* para os elementos do período 3.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
191	160	143	118	110	104	99

Candidato(a) Número: _____

Questão 2:

A figura abaixo mostra o diagrama de energia da Teoria do Orbital Molecular (TOM) para o monóxido de carbono (CO):



a) (0,5) Faça o preenchimento do diagrama para a molécula diatômica heteronuclear CO.

b) (0,5) A molécula de monóxido de carbono pode se coordenar a espécies metálicas, atuando como um ligante (carbonila) do tipo π receptor em complexos metálicos. Indique no diagrama qual orbital ou qual conjunto de orbitais atua como receptor da densidade eletrônica do metal no complexo. Justifique.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PROVA DE QUÍMICA INORGÂNICA – 2020/01

Candidato(a) Número: _____


Questão 3:

Para o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

a) (0,4) Mostre o desdobramento e a ocupação dos orbitais *d* do metal, de acordo com a Teoria do Campo Cristalino (TCC).

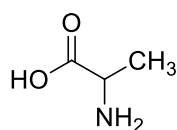
b) (0,3) O que se pode dizer a respeito das propriedades magnéticas deste complexo?

c) (0,3) Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para o complexo.

	<p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS</p> <p>CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS</p> <p>PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA</p> <p>PROVA DE QUÍMICA ORGÂNICA - 2020/01</p>
---	--

Candidato(a) Número: _____

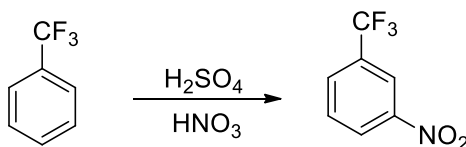
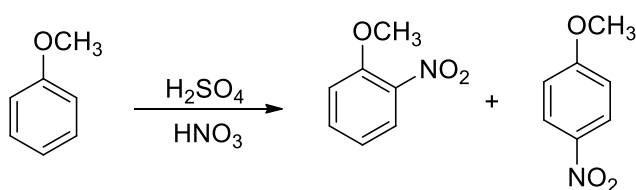
1. O aminoácido alanina está representado na figura abaixo:




- a) Quantos estereocentros este composto possui? Assinale-o(s)
- b) Incorporamos em nossas proteínas exclusivamente o isômero S. Desenhe-o, mostrando claramente as atribuições de prioridades de acordo com o sistema Cahn-Ingold-Prelog. **Sua resposta não será considerada sem estas atribuições devidamente justificadas.**

Candidato(a) Número: _____

2. Em reações de substituição eletrofílica aromática, a regioselectividade depende da natureza dos substituintes no anel aromático. Observe as transformações abaixo:

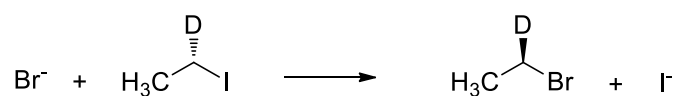


Por que no exemplo superior tem-se funcionalizações das posições *orto* e *para* e, no inferior, isso ocorre com a posição *meta*? Use estruturas para justificar.

	<p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS</p> <p>CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS</p> <p>PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA</p> <p>PROVA DE QUÍMICA ORGÂNICA - 2020/01</p>
---	--

Candidato(a) Número: _____

3. Observe a reação abaixo, onde D é um átomo de deutério.



Por que a configuração do carbono ligado ao iodo foi invertida? **Explique mecanisticamente.**



The periodic table

www.webelements.com

1 Hydrogen 1 H 1.008	2 Helium 2 He 4.0026	3 Lithium 3 Li 6.94	4 Beryllium 4 Be 9.0122	5 Boron 5 B 10.81	6 Carbon 6 C 12.011	7 Nitrogen 7 N 14.007	8 Oxygen 8 O 15.999	9 Fluorine 9 F 18.998	10 Neon 10 Ne 20.180	11 Sodium 11 Na 22.990	12 Magnesium 12 Mg 24.305	13 Aluminum 13 Al 26.982	14 Silicon 14 Si 28.086	15 Phosphorus 15 P 30.974	16 Sulfur 16 S 32.06	17 Chlorine 17 Cl 35.45	18 Argon 18 Ar 39.948	
19 Potassium 19 K 39.098	20 Calcium 20 Ca 40.078(4)	21 Scandium 21 Sc 44.956	22 Titanium 22 Ti 47.867	23 Vanadium 23 V 50.942	24 Chromium 24 Cr 51.996	25 Manganese 25 Mn 54.938	26 Iron 26 Fe 55.845(2)	27 Cobalt 27 Co 58.933	28 Nickel 28 Ni 58.693	29 Copper 29 Cu 63.546(3)	30 Zinc 30 Zn 65.38(2)	31 Gallium 31 Ga 69.723	32 Germanium 32 Ge 72.63	33 Arsenic 33 As 74.922	34 Selenium 34 Se 78.96(3)	35 Bromine 35 Br 79.904	36 Krypton 36 Kr 83.798(2)	
37 Rubidium 37 Rb 85.468	38 Strontium 38 Sr 87.62	39 Yttrium 39 Y 88.906	40 Zirconium 40 Zr 91.224(2)	41 Niobium 41 Nb 92.906(2)	42 Molybdenum 42 Mo 95.96(2)	43 Technetium 43 Tc [97.91]	44 Ruthenium 44 Ru 101.07(2)	45 Rhodium 45 Rh 102.91	46 Palladium 46 Pd 106.42	47 Silver 47 Ag 107.87	48 Cadmium 48 Cd 112.41	49 Indium 49 In 114.82	50 Tin 50 Sn 118.71	51 Antimony 51 Sb 121.76	52 Tellurium 52 Te 127.60(3)	53 Iodine 53 I 126.90	54 Xenon 54 Xe 131.29	
55 Caesium 55 Cs 132.91	56 Barium 56 Ba 137.33	57-70 * Lanthanoids	71 Lutetium 71 Lu 174.97	72 Hafnium 72 Hf 178.49(2)	73 Tantalum 73 Ta 180.95	74 Tungsten 74 W 183.84	75 Rhenium 75 Re 186.21	76 Osmium 76 Os 190.23(2)	77 Iridium 77 Ir 192.22	78 Platinum 78 Pt 195.08	79 Gold 79 Au 196.97	80 Mercury 80 Hg 200.59	81 Thallium 81 Tl 204.38	82 Lead 82 Pb 207.2	83 Bismuth 83 Bi 208.98	84 Polonium 84 Po [209]	85 Astatine 85 At [209.99]	86 Radon 86 Rn [222.02]
87 Francium 87 Fr [223.02]	88 Radium 88 Ra [226.03]	89-102 ** Actinoids	103 Lawrencium 103 Lr [262.11]	104 Rutherfordium 104 Rf [261.10]	105 Dubnium 105 Db [268.10]	106 Seaborgium 106 Sg [271.10]	107 Bohrium 107 Bh [270]	108 Hassium 108 Hs [277.10]	109 Meitnerium 109 Mt [278.10]	110 Darmstadtium 110 Ds [281.10]	111 Roentgenium 111 Rg [280.10]	112 Copernicium 112 Cn [285.10]	113 Ununtrium 113 Uut [284.10]	114 Flerovium 114 Fl [289.10]	115 Ununpentium 115 Uup [288.10]	116 Livermorium 116 Lv [293]	117 Ununseptium 117 Uus [294]	118 Ununoctium 118 Uuo [294]

Key:

Element Name
Atomic number
Symbol
Atomic weight (mean relative mass)

*lanthanoids

**actinoids

57 Lanthanum 57 La 138.91	58 Cerium 58 Ce 140.12	59 Praseodymium 59 Pr 140.91	60 Neodymium 60 Nd 144.24	61 Promethium 61 Pm [144.91]	62 Samarium 62 Sm 150.36(2)	63 Europium 63 Eu 151.96	64 Gadolinium 64 Gd 157.25(3)	65 Terbium 65 Tb 158.93	66 Dysprosium 66 Dy 162.50	67 Holmium 67 Ho 164.93	68 Erbium 68 Er 167.26	69 Thulium 69 Tm 168.93	70 Ytterbium 70 Yb 173.05
89 Actinium 89 Ac [227.03]	90 Thorium 90 Th 232.04	91 Protactinium 91 Pa 231.04	92 Uranium 92 U 238.03	93 Neptunium 93 Np [237.05]	94 Plutonium 94 Pu [244.06]	95 Americium 95 Am [243.06]	96 Curium 96 Cm [247.07]	97 Berkelium 97 Bk [247.07]	98 Californium 98 Cf [251.08]	99 Einsteinium 99 Es [252.08]	100 Fermium 100 Fm [257.10]	101 Mendelevium 101 Md [258.10]	102 Nobelium 102 No [259.10]

Symbols and names: the symbols and names of the elements, and their spellings are those recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC - <http://www.iupac.org/>). Names have yet to be proposed for elements 113, 115, 117, and 118 and so those used here are IUPAC's temporary systematic names. In some countries, the spellings **aluminium**, **caesium**, and **sulphur** are usual.

Group labels: the numeric system (1-18) used here is the current IUPAC convention.

Atomic weights (mean relative masses): these are the IUPAC 2009 values and given to 5 significant figures. The last significant figure of each value is considered reliable to ±1 except where a larger uncertainty is given in parentheses. Representative values for those elements having an atomic weight interval are given (H, Li, B, C, N, O, Si, S, Cl, Tl). Elements for which the atomic weight is given within brackets have no stable nuclides and are represented by the element's longest lived isotope reported in the IUPAC 2009 values.

©2013 Dr Mark J Winter (WebElements Ltd and University of Sheffield). All rights reserved. For updates to this table see http://www.webelements.com/nexus/Printable_Periodic_Table (Version date: 7 June 2012).