



**Processo de Seleção e Admissão aos
Cursos de Mestrado e de Doutorado
para o Semestre 2018/1
Edital n° 003/PPGQ/2017**

EXAME DE SELEÇÃO

CADERNO DE PERGUNTAS

Instruções:

1. **Não escreva seu nome em nenhuma folha dos cadernos de questões e de respostas.** Insira somente o **número de inscrição** nas folhas do caderno de questões e de respostas (*etapa cega*). Não poderá haver qualquer outra identificação, sob pena de sua desclassificação.
2. Os cadernos de questões e de respostas deverão ser devolvidos ao término da prova.
3. A resposta a cada questão deverá ser inserida no espaço especificado no caderno de respostas. Não serão corrigidas as questões respondidas no caderno de perguntas.
4. Utilize **somente** caneta esferográfica de tinta azul ou preta para responder as questões.
5. Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões. Somente a última folha do caderno de respostas poderá ser removida ao final da prova.
6. Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.

Nível pretendido para ingresso:

() MESTRADO

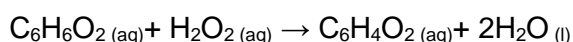
() DOUTORADO



QUESTÕES DE PROPOSIÇÕES MÚLTIPLAS

Questão 01.

A reação entre a hidroquinona e o peróxido de hidrogênio formando quinona e água, mostrada abaixo, é utilizada pelo besouro-bombardeiro como um mecanismo de defesa contra predadores, sendo catalisada por enzimas. Considere $4,184 \text{ J } (^\circ\text{C})^{-1} \text{ g}^{-1}$ como o calor específico da água e a equação termoquímica abaixo. Some as proposições corretas:



$$\Delta H_r = -204 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (01) O agente oxidante é a quinona e o agente redutor é o peróxido de hidrogênio.
(02) Quando 0,17 mg de quinona reagem com excesso de peróxido, libera-se calor suficiente para elevar a temperatura de 1,0 mg de água de 25°C até 100°C .
(04) É necessário que pelo menos 0,42 mg de quinona reaja com excesso de peróxido para elevar a temperatura de 7,0 mg de água de 25°C até 100°C .
(08) A presença de enzimas torna essa reação mais espontânea que a reação não-catalisada (ΔG_r° fica mais negativo).
(16) Se a reação estivesse em equilíbrio, um aumento de temperatura favoreceria a formação de produtos.
(32) A semi-reação de redução associada à reação global é $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$.



Questão 02.

Assuma que você adicionou 1,2 kg de etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, como anticongelante a 4,0 kg de água em um radiador de um veículo. Em relação a essa mistura, é correto afirmar que:

- (01) a fração molar de etilenoglicol é 0,032.
(02) a concentração percentual em massa de etilenoglicol é de 23%.
(04) a molalidade do etilenoglicol é $5,2 \text{ mol kg}^{-1}$.
(08) a fração molar de água é 0,92.
(16) a concentração percentual em massa de água é 85%.
(32) pelo fato do etilenoglicol ser um eletrólito forte, a solução formada será boa condutora de eletricidade.



Questão 03.

Com relação às leis da termodinâmica e às suas funções de estado, é correto afirmar que:

- (01) entalpia e calor são sinônimos, ou seja, a entalpia de uma reação é equivalente ao calor de reação.
(02) o critério termodinâmico de espontaneidade é o aumento da entropia do sistema.
(04) em qualquer processo adiabático não ocorre variação de temperatura, visto que “adiabático” significa “sem troca de calor”.
(08) conforme a terceira lei da termodinâmica, os valores de entropia de todos os cristais perfeitos são os mesmos no zero absoluto de temperatura.
(16) quando ocorre uma reação exotérmica em um sistema isolado, a energia interna do sistema aumenta.
(32) de acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entalpia do sistema sempre aumenta em processos espontâneos.





Questão 04.

Uma das consequências da dissolução de um soluto em um solvente é o abaixamento do ponto de congelamento do solvente. Essa propriedade é diretamente dependente da molalidade (m), segundo a expressão $\Delta T_{fp} = K_{fp} m$, na qual K_{fp} é a constante de abaixamento de ponto de congelamento, com valor $-1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ para a água. Com relação a essa propriedade, é correto afirmar que:

(01) o abaixamento do ponto de congelamento é uma propriedade coligativa, assim como o abaixamento do ponto de ebulição, da pressão de vapor e a pressão osmótica.

(02) para diminuir o ponto de congelamento de $5,50 \text{ kg}$ de água de $0,00 \text{ }^\circ\text{C}$ para $-10,0 \text{ }^\circ\text{C}$, seria necessário adicionar à água $1,84 \text{ kg}$ de etilenoglicol.

(04) a diminuição do ponto de congelamento é consequência da formação de uma nova fase sólida entre o soluto e o solvente.

(08) o abaixamento no ponto de congelamento de $1,0 \text{ kg}$ de água provocado pela adição de 50 g de etilenoglicol será idêntico ao observado para $1,0 \text{ kg}$ de etanol após adição da mesma massa de etilenoglicol.

(16) o ponto de congelamento de uma solução contendo $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de etilenoglicol em água será idêntico ao ponto de congelamento de uma solução contendo $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de glicose em água.

Questão 05.

Em relação a cargas formais, some as proposições corretas.

(01) A molécula de dimetilsulfóxido, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, pode ser representada por uma estrutura de ressonância que contém uma carga positiva e outra negativa nos átomos de enxofre e oxigênio, respectivamente.

(02) A soma das cargas formais de todos os átomos deve ser igual à carga total da molécula.

(04) Um átomo de carbono ligado a três substituintes pode ter carga formal zero, negativa ou positiva.

(08) Um átomo de carbono com duas ligações simples e um par de elétrons não-ligante tem carga formal negativa.

(16) Em compostos neutros, todos os átomos apresentam carga formal igual a zero.

Questão 06.

Some as proposições corretas.

(01) Cristais moleculares, como o carbonato de cálcio, apresentam pontos de fusão elevados.

(02) O diamante é um exemplo de sólido covalente, apresentando alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica.

(04) Em geral, isômeros *cis-trans* apresentam diferentes pontos de fusão devido a diferenças no empacotamento molecular.

(08) O I_2 cristalino é um exemplo de cristal covalente no qual a rede cristalina é mantida por interações do tipo van der Waals.

(16) Formas alotrópicas do mesmo elemento podem apresentar tipos de ligação e propriedades físicas distintas.



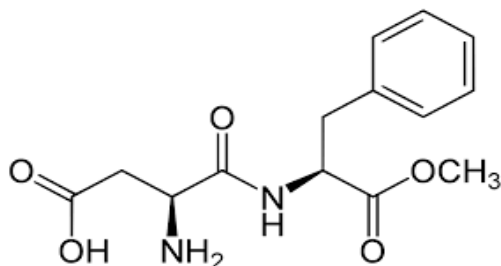
Questão 07.

Utilizando conceitos da teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência e de geometria molecular e deslocalização eletrônica, analise as afirmações abaixo e some as proposições corretas:

- (01) o formaldeído (CH_2O) apresenta todos os átomos distribuídos em um mesmo plano.
(02) o ângulo de ligação H-N-H na amônia é maior do que o ângulo de ligação C-N-C na trimetilamina $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]$.
(04) água e éter dimetílico $[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ apresentam todos os átomos distribuídos em um mesmo plano.
(08) no íon formiato (metanoato), os comprimentos das duas ligações entre carbono e oxigênio são idênticos.
(16) o cátion metila (CH_3^+) apresenta geometria piramidal trigonal.
(32) a borana (BH_3) apresenta geometria trigonal planar.

Questão 08.

Com relação à molécula do aspartame, cuja estrutura é representada abaixo, some as proposições corretas.



- (01) Apresenta grupos éter, ácido carboxílico e amida.
(02) O grupo éster pode ser hidrolisado em meio alcalino.
(04) Todos os átomos de carbono possuem seus orbitais atômicos hibridizados em sp^3 , com exceção dos átomos de carbono constituintes do anel benzênico.

- (08) Possui fórmula mínima $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$.
(16) Apresenta dois centros estereogênicos.

Questão 09.

A resolução por Schrödinger de sua equação para átomos hidrogeniônicos (ou hidrogenoides) deu origem ao modelo atômico da mecânica quântica. Com relação a esse modelo atômico, some as proposições corretas:

- (01) a resolução analítica da equação de Schrödinger é possível para qualquer átomo, independentemente do número de elétrons e prótons no núcleo.
(02) a resolução da equação diferencial para o sistema elétron-próton do átomo de hidrogênio somente pode ser realizada em coordenadas cilíndricas.
(04) a função de distribuição radial do orbital 3s mostra que existem regiões do espaço que possuem uma probabilidade zero de se encontrar o elétron.
(08) a número quântico de spin é obtido como um resultado da equação de Schrödinger.
(16) de acordo com a resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, a energia de um elétron em um orbital atômico depende somente do número quântico principal desse estado.
(32) a forma e a orientação espacial dos orbitais atômicos são dependentes dos números quânticos de momento angular orbital e magnético.



Questão 10.

Na Tabela Periódica moderna, os elementos estão organizados em ordem crescente de número atômico, distribuídos em períodos e grupos. Com relação à Tabela Periódica e às propriedades eletrônicas, é correto afirmar:

- (01) os calcogênios têm configuração eletrônica de valência ns^2np^4 .
- (02) a magnitude da carga nuclear efetiva sobre os elétrons de valência diminui da esquerda para a direita em um mesmo período da tabela periódica.
- (04) a afinidade eletrônica é uma grandeza de sinal negativo.
- (08) o potencial de ionização é sempre uma grandeza de sinal positivo.
- (16) o íon Fe^{2+} é originado pela perda de dois elétrons dos orbitais atômicos 3d do átomo de Fe neutro.
- (32) o estado de oxidação máximo possível para o Ti é +3.
- (64) o raio iônico de um cátion é menor do que o do respectivo átomo neutro e diminui da esquerda para a direita em um mesmo período da tabela periódica.

Questão 11.

A respeito dos temas polaridade, forças intermoleculares e solubilidade, some as proposições corretas.

- (01) O CO_2 deve ser mais solúvel em água do que o SO_2 , por ser mais polarizável.
- (02) O metano é pouco solúvel em água porque, apesar da alta polarizabilidade, tem momento de dipolo zero.
- (04) O éter etílico e o etanol são isômeros de fórmula C_2H_6O . É esperado que o ponto de ebulição do primeiro seja menor que o do segundo.
- (08) A polarizabilidade de uma molécula exerce influência sobre seu ponto de ebulição.
- (16) O diclorometano, CH_2Cl_2 , é pouco solúvel em água por ser um composto apolar.

(32) A trimetilamina, $(CH_3)_3N$, é um composto mais polar do que a amônia, NH_3 .

(64) Quando comparamos os pares F_2 e I_2 , o ponto de fusão do segundo deve ser mais baixo devido ao fato de ser mais polarizável.

Questão 12.

A respeito da classificação de ácidos, bases, sais e óxidos inorgânicos, some as proposições corretas.

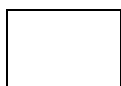
- (01) Um óxido anfótero reage tanto com ácidos como com bases.
- (02) Sais que possuem ponto de fusão inferior à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) podem ser chamados de *líquidos iônicos*.
- (04) Compostos puramente orgânicos, como o $(CH_3NH_3)(CHO_2)$, não podem ser chamados de sais.
- (08) Ácidos fortes reagem mais rapidamente que ácidos fracos.
- (16) Todos os óxidos apresentam alto ponto de fusão e ebulição, o que lhes confere aplicação na química do estado sólido.
- (32) A água, quando dissolvida em ácido sulfúrico, atua como base.



Questão 13.

O potencial padrão de redução do zinco é $-0,76\text{ V}$ e o potencial da célula $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Sn}^{4+}_{(aq)}, \text{Sn}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Pt}_{(s)}$ é $+0,91\text{ V}$. Some as proposições CORRETAS.

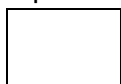
- (01) O potencial padrão de redução do eletrodo $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ é igual a $+1,67\text{ V}$.
- (02) O eletrodo $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ tem o potencial padrão de redução mais positivo do que o do zinco.
- (04) Como o potencial da célula é positivo, a reação da célula é espontânea nas condições descritas.
- (08) Quanto mais positivo for o potencial de redução, maior será o poder de doação de elétrons do agente oxidante.
- (16) O potencial padrão de redução do eletrodo $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ é igual a $+0,15\text{ V}$.



Questão 14.

Considere dois frascos: um contendo solução de NaOH a $0,610\text{ mol L}^{-1}$ e outro contendo $20,0\text{ mL}$ de uma solução de H_2SO_4 $0,245\text{ mol L}^{-1}$. Some as proposições CORRETAS:

- (01) o número de mol de ácido sulfúrico existente em $20,0\text{ mL}$ da solução de H_2SO_4 é igual a $9,80 \times 10^{-3}\text{ mol}$.
- (02) são necessários $8,00\text{ mL}$ da solução de NaOH para neutralizar completamente a solução de H_2SO_4 .
- (04) são necessários $32,2\text{ mL}$ da solução de NaOH para neutralizar completamente a solução de H_2SO_4 .
- (08) em virtude do caráter higroscópico do NaOH, a solução preparada a partir deste reagente deve ser padronizada antes da utilização em análise quantitativa.
- (16) a solução de NaOH pode ser padronizada com solução de um ácido de concentração exatamente conhecida, como o hidrogenoftalato de potássio.



Questão 15.

Some as proposições corretas:

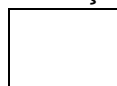
- (01) uma solução aquosa de acetato de potássio deve apresentar pH menor do que 7.
- (02) uma solução aquosa de FeCl_3 deve apresentar pH maior do que 7.
- (04) o pH de uma solução de um sal depende da acidez e da basicidade relativas de seus íons.
- (08) cátions de metais com carga elevada e volume pequeno, como Al^{3+} , atuam como ácidos de Lewis em solução aquosa.
- (16) os cátions dos metais do grupo 1 da Tabela Periódica estão sujeitos a reações de hidrólise, produzindo íons hidróxido.



Questão 16.

O sulfato de bário é um sal de baixa solubilidade em água ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$), não transparente aos raios X, e é usado no diagnóstico de problemas no tubo digestivo. Com relação à solubilidade desse sal e de outros compostos iônicos, são CORRETAS as afirmativas:

- (01) o sulfato de estrôncio ($K_{ps} = 3,8 \times 10^{-7}$) é um sal mais solúvel em água do que o sulfato de bário, a uma mesma temperatura.
- (02) um paciente ingere uma suspensão contendo $20,0\text{ g}$ de BaSO_4 ($233,3\text{ g mol}^{-1}$) para fazer um exame radiográfico. Se considerarmos que essa substância estará em equilíbrio com $5,0\text{ L}$ de sangue no corpo, haverá uma quantidade aproximada de $2,4\text{ mg}$ dissolvidos por litro de plasma sanguíneo.
- (04) devido ao efeito do íon comum, a solubilidade do BaSO_4 em água pode ser aumentada com a adição de Na_2SO_4 .
- (08) a solubilidade de um sal pode ser aumentada com a adição de um ligante capaz de complexar o cátion.
- (16) vários sais de carbonato também são pouco solúveis em água (por exemplo, CaCO_3) mas, ao contrário dos sulfatos, são mais resistentes à dissolução pela adição de ácidos fortes.





QUESTÕES DISCURSIVAS

Questão 17.

A catálise enzimática pode ser descrita pelo modelo de Michaelis-Menten, que relaciona a velocidade da reação (v) à concentração do substrato. A relação é expressa na equação abaixo, na qual k_2 é a constante de velocidade da etapa de formação do produto, $[E]_0$ é a concentração inicial da enzima, $[S]$ é a concentração do substrato e K_M é a constante de Michaelis.

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

- Esboce um gráfico que mostra como v varia em função de $[S]$, segundo a equação acima.
- Estabeleça a expressão para o valor máximo de v em função de $[S]$, segundo a equação acima.
- Rearranje a equação de maneira a se obter uma equação linear de $\frac{1}{v}$ em função de $\frac{1}{[S]}$ e especifique quais seriam os coeficientes angular e linear.



Questão 18.

Uma amostra de 10 g de uma substância orgânica desconhecida foi submetida à combustão em excesso de oxigênio, resultando na liberação de 22 g de dióxido de carbono e 12 g de água, somente. Considere que a substância desconhecida seja formada apenas por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e possua massa molar 60 g mol^{-1} . Responda às questões abaixo:

- Determine a fórmula mínima da substância orgânica desconhecida, explicitando as etapas de cálculo.
- Forneça a estrutura de duas moléculas que contenham diferentes grupos funcionais com a fórmula molecular determinada.

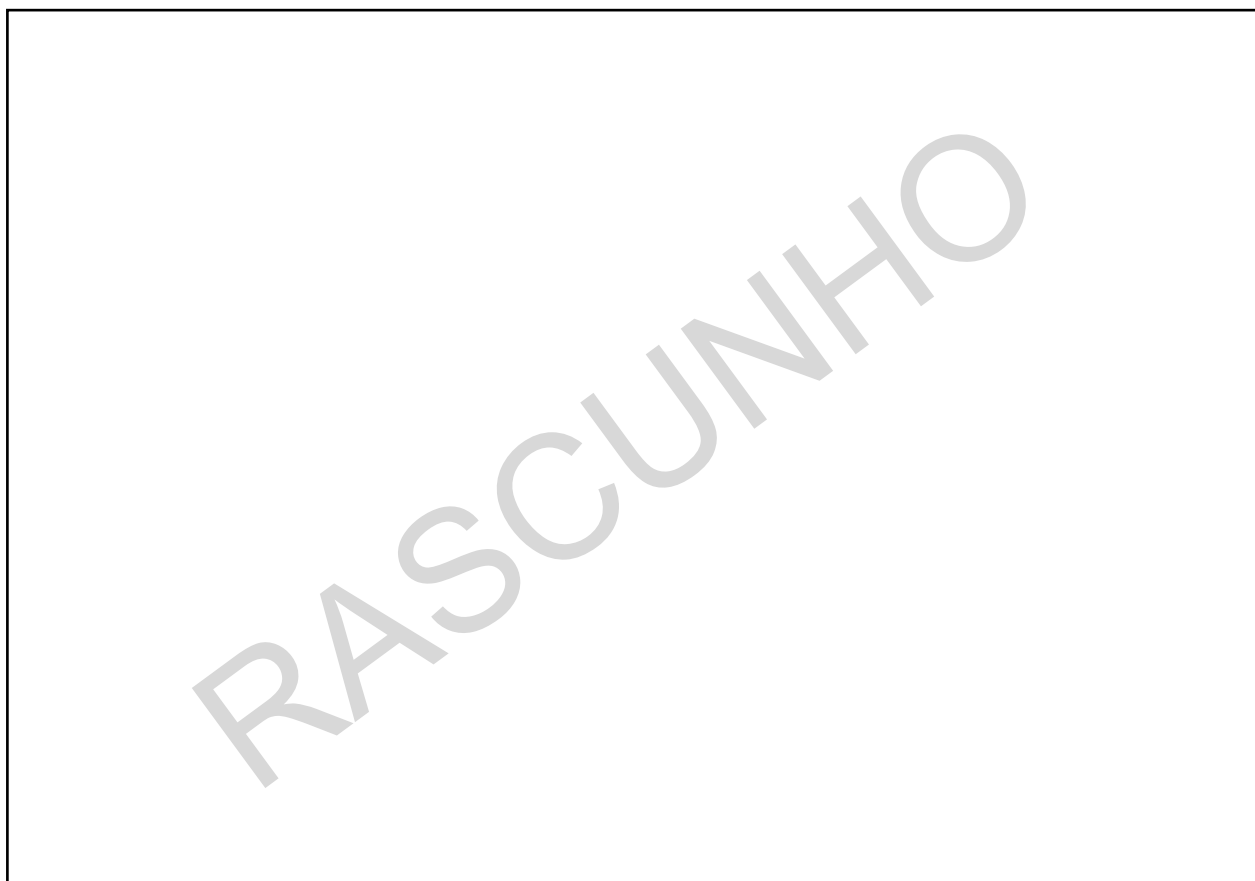


Questão 19.

O prêmio Nobel de Química em 2017 foi dado a Jacques Dubochet, Joachim Frank e Richard Henderson por: "*developing cryoelectron microscopy for the high-resolution structure determination of biomolecules in solution*". Esta técnica de criomicroscopia eletrônica se assemelha à difratometria de raios-X na resolução de estruturas, com a vantagem de poder ser realizada com o composto ainda em solução (congelada).

O princípio geral é incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, coletar os padrões de espalhamento do feixe causados pelas moléculas e recalcular a estrutura que causou os desvios. Em princípio, a teoria necessária ao desenvolvimento da técnica já havia sido descrita no início do século XX, mas foi necessário o desenvolvimento de diversos métodos experimentais e computacionais para resolver o problema na escala atual. A respeito dos conceitos relacionados ao tema, responda **sucintamente**:

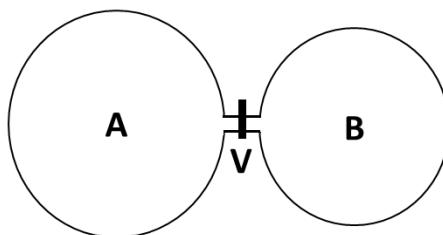
- Cite o princípio equacionado em 1924 por De Broglie que está associado à utilização de elétrons neste tipo de experimento.
- O espalhamento nestes casos é também proporcional ao raio dos átomos. Dentre os átomos de O, S e Se, especifique aquele que possui maior raio. Justifique sua resposta.
- O "crio" no nome do experimento vem do fato que a solução precisa estar congelada a baixíssimas temperaturas (em geral, próximas a $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Isso foi usado inicialmente para evitar a degradação da amostra e a evaporação do solvente. Mais tarde, descobriu-se que o congelamento era importante também para a resolução das estruturas. Discuta a vantagem associada à condução dos experimentos sob baixa temperatura e o efeito do aumento da temperatura sobre os resultados obtidos.





Questão 20.

Considere duas esferas ocas não deformáveis, **A** e **B**, unidas por um curto cilindro ao qual está acoplada uma válvula “V”, de modo que o conteúdo de cada esfera permaneça completamente isolado até que a válvula seja aberta. A esfera **A**, com volume interno 4,00 L, está preenchida com 3,00 mol de H_2 , ao passo que a esfera **B**, de volume interno 2,50 L, está preenchida com 150,0 g de Cl_2 . O sistema é mantido a uma temperatura externa constante de 25,0 °C, ao nível do mar. Considere desprezível o volume do cilindro que une as duas esferas e, para fins de cálculo, comportamento ideal dos gases.



- Calcule a pressão, em atm, exercida pelo Cl_2 no interior da esfera **B**, antes da abertura da válvula.
- Calcule a massa de HCl formado quando a válvula que une as duas esferas é aberta, permitindo o contato e a mistura completa entre os dois gases. Despreze o equilíbrio estabelecido entre reagentes e produto da reação e considere que o único produto formado é HCl .
- Calcule a pressão interna no sistema, em atm, após o término da reação descrita no item (b), no momento em que a temperatura interna se igualar à temperatura externa (considere que a válvula V permanecerá aberta).





RASCUNHO