

# EXAME DE INGRESSO - Julho de 2020

## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

### INSTRUÇÕES:

1. Escreva seu nome completo e o e-mail que foram cadastrados no momento da inscrição. O exame terá duração de 3 h.
2. Se a conexão com a internet for interrompida, aconselha-se a não atualizar, ou mudar de questão, até que a conexão seja reestabelecida.
3. A prova deve ser feita sem consulta. O uso de calculadora é permitido.
4. As respostas não são salvas periodicamente pelo sistema. O botão "próxima" não guarda as questões. Aconselha-se, fortemente, que as respostas sejam anotadas, periodicamente, em um rascunho. Desta forma, se houver algum problema técnico (falta de energia, perda de conexão, etc) as respostas poderiam ser novamente copiadas de maneira rápida.
5. Deixe câmera e microfone conectados durante todo o tempo de prova.
6. Os contatos com o fiscal de sala SEMPRE devem ser registrados, por escrito, no Chat da sala.
7. Escreva "Em branco" nos espaços destinados às questões que não souber responder.
8. A prova é composta por 9 questões. Ao final de cada questão é necessário pressionar o botão PRÓXIMA para passar à seguinte questão.
9. Atenção: as respostas não são registradas pelo sistema periodicamente. As respostas apenas serão guardadas, em conjunto, ao se pressionar o botão ENVIAR, que está localizado na última página da prova.
10. ATENÇÃO: As respostas apenas serão consideradas para correção SE a prova for ENVIADA, pressionando-se o botão ENVIAR, localizado na última página da prova.
11. ATENÇÃO: A prova apenas poderá ser enviada uma ÚNICA vez, após se pressionar o botão ENVIAR as respostas já não poderão ser alteradas.

\*Obrigatório

1. Endereço de e-mail \*

---

2. Nome completo \*

---

Cada um dos quatro pneus iguais de um carro é preenchido com um gás diferente, até a pressão de 3,0 atm a 25°C. Um pneu contém 116,0 g de ar, outro contém 80,7 g de neônio, outro contém 16,0 g de gás hélio, e o quarto pneu contém 160,0 g de um gás desconhecido G.

A partir das informações acima, considerando os gases como ideais, foram feitas três afirmações:

- I. O pneu com o gás desconhecido G tem a maior quantidade de massa e, conseqüentemente, maior número de moléculas.
- II. Se o conteúdo do pneu com hélio fosse substituído por igual massa de neônio, sua pressão se manteria constante.
- III. O hélio apresenta a menor massa molecular, logo, temos um maior número de moléculas neste pneu.

Dados:

massas atômicas (g/mol): He = 4,00; N = 14,00; O = 16,00; Ne = 20,18.

Composição do ar: 21% O<sub>2</sub>; 79% N<sub>2</sub>

R = 0,082 atm.L/mol.K

3. Escolha abaixo a alternativa correta: \*

*Marcar apenas uma oval.*

- I e II são verdadeiras  
 I e III são verdadeiras  
 Apenas I é verdadeira  
 Apenas II é verdadeira  
 Nenhuma é verdadeira

4. Qual a massa molecular de G? Explique. \*

---

---

---

---

5. Em qual pneu as moléculas têm a maior energia cinética? E a maior velocidade média? Explique. \*

---

---

---

---

A partir da teoria do orbital molecular, responda:

6. Indique a alternativa correta entre as afirmações abaixo. \*

*Marcar apenas uma oval.*

- A teoria do orbital molecular indica que a molécula  $Mg_2$  deve ser estável.  
 A constante de força para  $N_2$  ( $2260 \text{ N.m}^{-1}$ ) é maior que a de  $C_2$  ( $930 \text{ N.m}^{-1}$ ) devido à grande diferença de eletronegatividade entre o N e C  
 A ordem de ligação do cátion  $NO^+$  foi determinada como 2,5.  
 O espectro fotoelétrico do  $O_2$  possui apenas uma banda, bastante intensa, em torno a  $52,3 \text{ MJ.mol}^{-1}$ .  
 A distância de ligação do ânion  $C_2^-$  é menor que da molécula  $C_2$  neutra.

7. Os ângulos observados na amônia são maiores que os ângulos da molécula  $NF_3$ , enquanto os ângulos observados na fosfina  $PH_3$  são menores que os ângulos do composto  $PF_3$ . Explique essas diferenças entre os ângulos com base na teoria do orbital molecular. \*

---

---

---

---

Apesar de sua toxicidade, o etilenoglicol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, é um dos constituintes majoritários dos anticongelantes comerciais. Considerando que os sistemas se comportam como soluções próximas da idealidade, observa-se que para baixar a temperatura de congelamento da água para -15 °C, mantendo a pressão atmosférica constante, é necessário preparar uma solução que contenha uma parte de etilenoglicol para duas partes de água.

Dados:  $K_{pc} = -1,86 \text{ } ^\circ\text{C}/m$ ,  $\Delta T_{pc} = K_{pc} \cdot \text{molalidade}$   
 Massas molares (g/mol): Etilenoglicol = 62,07; Etanol = 46,07

8. Se em lugar de etilenoglicol fosse usado etanol, mantidas todas as outras condições, qual seria a quantidade de etanol necessária para causar um efeito similar na temperatura de congelamento da mistura? \*

Marcar apenas uma oval.

- A quantidade de etanol necessária seria igual à quantidade de etilenoglicol
- A quantidade de etanol necessária seria a metade da quantidade de etilenoglicol
- A quantidade de etanol necessária seria o dobro da quantidade de etilenoglicol
- A quantidade de etanol necessária seria 3/4 da quantidade de etilenoglicol
- A quantidade de etanol necessária seria 1/4 da quantidade de etilenoglicol

9. Etanol, a 1 atm, tem um ponto de ebulição de 78 °C, enquanto o etilenoglicol tem um ponto de ebulição de 197 °C. Justifique a diferença nos pontos de ebulição. \*

---



---



---



---



---

10. Por que o etilenoglicol é preferido como anticongelante ao invés do etanol? Justifique. \*

---



---



---

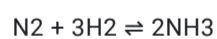


---



---

As seguintes afirmações foram feitas em relação à reação química representada abaixo, realizada a 500 K e 4 atm na presença de um catalisador e com grande excesso de hidrogênio.



- I. A lei de velocidade de reação determinada experimentalmente poderia ser representada por  $v = k[\text{N}_2]^1[\text{H}_2]^3$ , em qualquer situação;
- II. A lei de velocidade determinada experimentalmente poderia ser representada por  $v = k' [\text{N}_2]^1$ , caso a reação seja elementar;
- III. A lei de velocidade determinada experimentalmente poderia ser representada por  $v = k'' e^{(-E_a/RT)}[\text{N}_2]^1[\text{H}_2]^3$ , caso a reação seja elementar;
- IV. A lei de velocidade de reação determinada experimentalmente poderia ser representada por  $v = k[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{-1}$ ;
- V. A lei de velocidade de reação determinada experimentalmente poderia ser representada por  $v = k[\text{N}_2]^1[\text{catalisador}]^1$ , caso a reação seja elementar.

Onde  $v$  representa a velocidade da reação,  $k$  constantes de velocidade,  $E_a$  a energia de ativação do processo,  $T$  a temperatura,  $R$  a constante universal dos gases e  $[i]$  a concentração em mol por litro da espécie  $i$ .

11. Estão corretas as afirmações: \*

Marcar apenas uma oval.

- I, II,  
 II, V,  
 III, IV,  
 II, III, IV,  
 II, IV, V.

12. Suponha que um pesquisador esteja na dúvida se um dado processo de reação seja de ordem zero ou de primeira ordem em relação a um determinado reagente. Discuta os dados que deveriam ser coletados e o método que pode ser utilizado para diferenciar a ordem do processo. \*

---

---

---

---

---

Dopamina e histamina são neurotransmissores cujas estruturas contêm grupos amino com pKa variando de 9,80 a 10,4. A determinação destas espécies em urina envolve uma extração para eliminação de interferentes. Para isso o pH da amostra é ajustado com tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  (ambos 10 mM). Um certo volume dessa solução, formada pela adição de tampão, é tratado com uma resina de troca catiônica constituída por grupos carboxílicos (pKa aparente = 4,5) imobilizados em uma matriz polimérica. Em seguida, decorrido um determinado período, a solução é descartada, a resina é lavada com água destilada e, então, as aminas são extraídas com solução tampão  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (ambos 10 mM).

Dados: pKas do ácido fosfórico: 2,5; 7,0 e 12,5

13. Explique o procedimento com base nos equilíbrios ácido-base do trocador catiônico e das aminas. \*

---

---

---

---

---

14. Qual é a faixa de pH em que no mínimo 99% dos grupos carboxílicos da resina estão desprotonados e que no máximo 1% dos grupos amino estão neutros (considere o pKa das aminas como 10,0). \*

Marcar apenas uma oval.

- 5,5 – 9,0  
 6,5 – 8,0  
 7,0 – 9,0  
 5,5 – 7,5  
 5,5 – 8,0

Analise as afirmativas abaixo acerca de espectroscopia eletrônica:

I – a presença de anéis aromáticos em uma cadeia carbônica desloca o máximo de absorção para menores comprimentos de onda

II – O tempo necessário para voltar do estado excitado para o estado fundamental (tempo de vida) é maior numa transição tripleto → singleto em comparação com uma transição singleto-singleto.

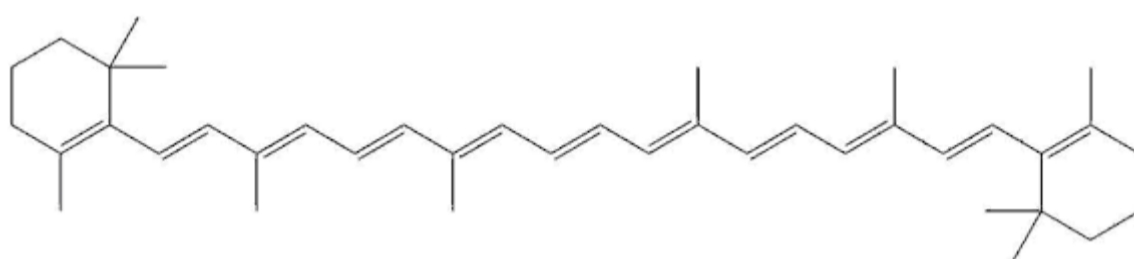
III – a intensidade de absorção de uma transição d-d é maior em um complexo tetraédrico do que em um complexo quadrado planar

15. Estão corretas as afirmativas \*

Marcar apenas uma oval.

- Nenhuma
- I e II
- I e III
- II e III
- Todas

16. O modelo do elétron numa caixa linear pode ser utilizado para prever propriedades eletrônicas de alguns compostos como os polienos. A equação da energia do nível de energia  $n$  pode ser dada por  $E_n = h^2 n^2 / (8mL^2)$ , onde  $h$  é a constante de Plank ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $m$  é a massa do elétron ( $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg),  $L$  é o tamanho da caixa e  $n$  é o nível de energia quantizado. Utilizando essa aproximação, preveja qual o máximo de absorção (em nm) do betacaroteno (estrutura mostrada abaixo). Descreva, muito sucintamente, as etapas necessárias para chegar no resultado. Considere as distâncias de ligação como C=C 135 pm; C-C 154 pm e o raio do C como 77 pm. \*




---



---



---

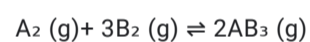


---



---

Um dado processo industrial é descrito pela seguinte equação:



$A_2$  e  $B_2$  são sempre gasosos, independentemente da pressão para temperaturas acima de 273 K.  $AB_3$  é gasoso à pressão atmosférica para temperaturas acima da temperatura ambiente. No entanto,  $AB_3$  pode ser liquefeito a 298 K, desde que a pressão do recipiente onde ele se encontra confinado seja superior a 11 atm.

Dados:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

A tabela a seguir mostra o impacto da temperatura na constante de equilíbrio.

T °C	200	250	300	400	500	600	800
K	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$

17. Quais, respectivamente, os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  dessa reação em condições padrão? \*

Marcar apenas uma oval.

- +97,3 kJ/mol e +165,5 J/mol.K
- +1,4 kJ/mol e +165,5 J/mol.K
- 2053 kJ/mol e +1065,5 J/mol.K
- +54,3 kJ/mol e -1065,5 J/mol.K
- 97,3 kJ/mol e +59,3 J/mol.K

18. Como a pressão afeta o equilíbrio desta reação? Discuta brevemente. \*

---



---

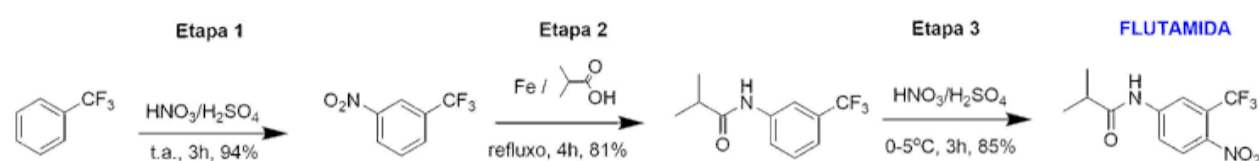


---

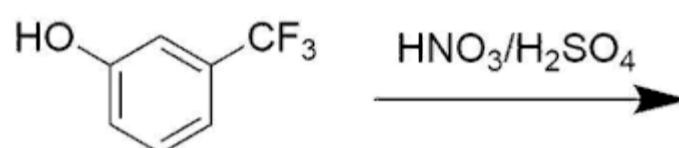


---

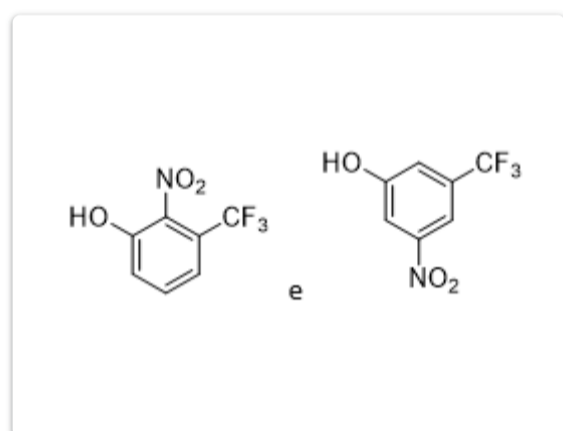
A flutamida é um importante fármaco utilizado no tratamento do câncer de próstata. Uma das rotas sintéticas para sua produção envolve 3 etapas, partindo de trifluorometilbenzeno, conforme o esquema a seguir



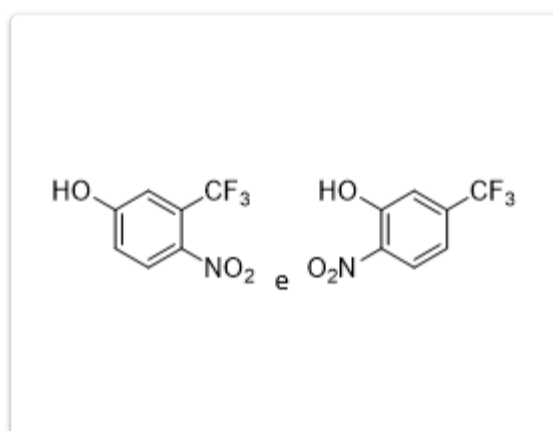
19. Indique qual das alternativas a seguir mostra os produtos principais de reação que seriam obtidos se fosse utilizado na etapa 3 (nitração) o 3-trifluorometilfenol, ao invés da isobutiranilida utilizada. \*



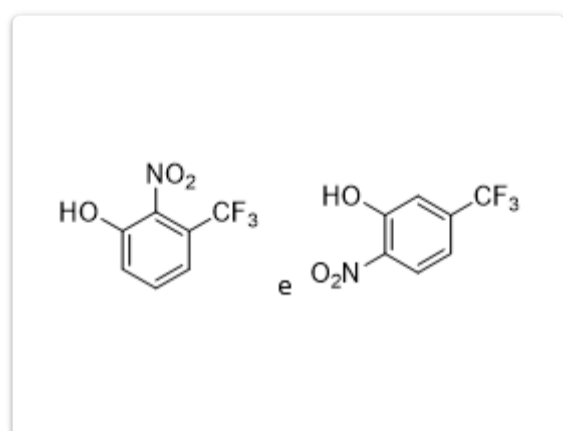
Marcar apenas uma oval.



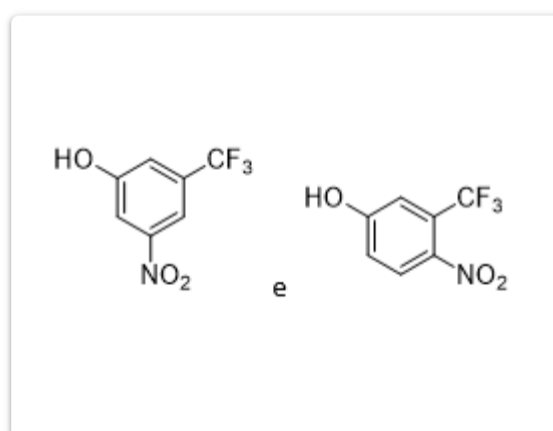
a



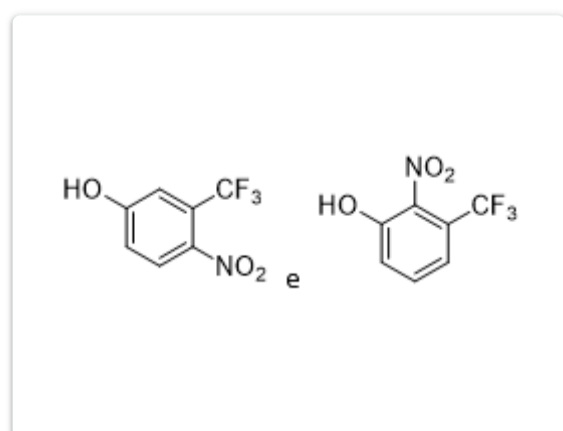
b



c



d



e

20. Explique sua resposta para a questão A, considerando o mecanismo da reação. \*

---



---

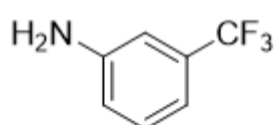


---



---

21. Imagine que se fez uma proposta de alteração da síntese da flutamida mostrada anteriormente, modificando as etapas 2 e 3 e introduzindo uma etapa 4. Na etapa 2, não seria utilizado o ácido isobutírico, de forma que o produto obtido seria a 3-trifluormetilaniлина, ao invés da isobutiranilida correspondente. A etapa 3 passaria a ser a nitração dessa 3-trifluormetilaniлина e o produto obtido seria finalmente convertido em flutamida pela reação adequada com ácido isobutírico, numa etapa 4. Essa modificação seria viável, ou seja, seria possível obter a flutamida dessa forma em um grau de pureza adequado? Explique sua resposta considerando os mecanismos das reações e as características das substâncias envolvidas. \*



3-trifluormetilaniлина

---



---

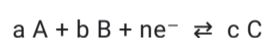


---



---

Considere a semirreação reversível e os dados fornecidos abaixo:



Dados:

$$E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0,799\text{V} \text{ e } E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,337\text{V}$$

$$R = 8,3114 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}; \quad F = 96473 \text{ Cmol}^{-1}$$

22. Escreva a equação que descreve como o potencial de um eletrodo inerte, por exemplo, Pt, varia em função das concentrações de reagentes e produtos, indicando o significado de cada um dos parâmetros da equação.

---



---

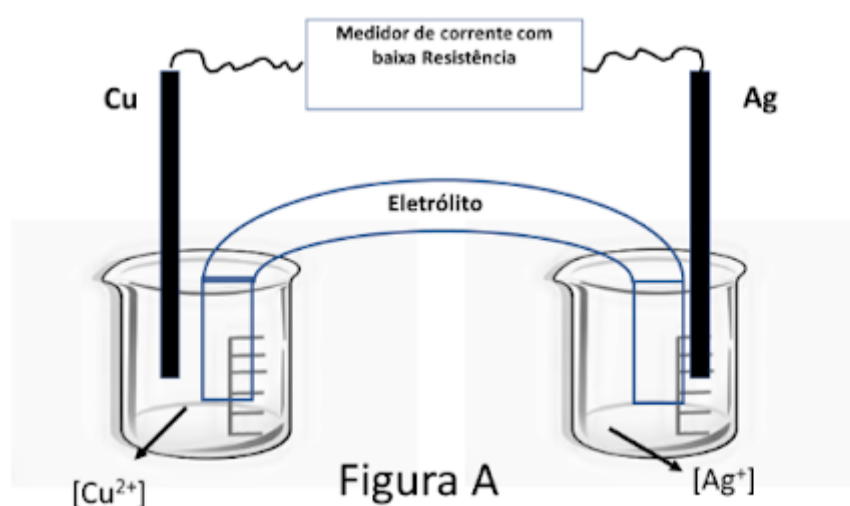


---



---

Considere a célula Galvânica da Figura A abaixo descrita:



23. A partir da análise da Figura A descreva, brevemente, qual eletrodo é o ânodo e qual eletrodo é o cátodo, indicando a polaridade de cada um deles. Qual eletrólito poderia ser usado na ponte salina? Justifique sua resposta. \*

---



---



---

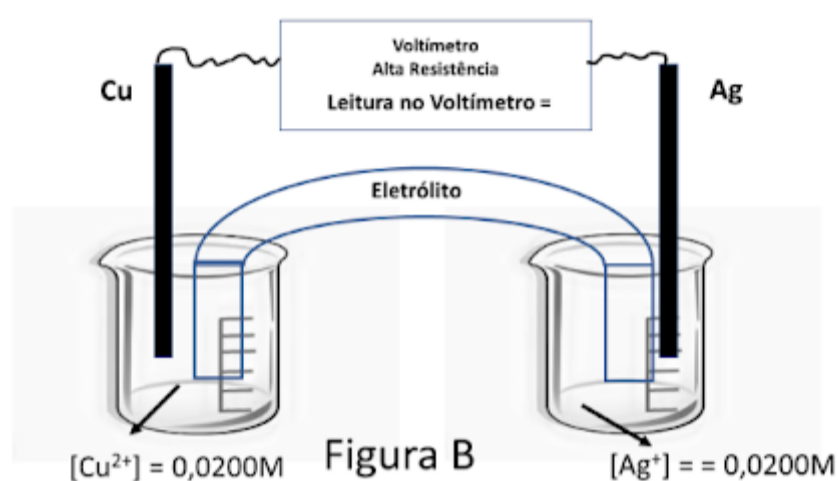


---



---

Agora considere a célula galvânica da Figura B a seguir:



24. Qual o potencial da célula é lido no voltímetro na Figura B? \*

---



---



---



---



---

**FINAL  
DA  
PROVA**

Por favor, não se esqueça de apertar o botão ENVIAR para que suas respostas sejam consideradas. A prova apenas pode ser enviada dentro das 3h de duração e uma ÚNICA vez. Confira todas suas respostas antes de apertar o botão ENVIAR. Boa prova!

Este conteúdo não foi criado nem aprovado pelo Google.

Google Formulários