



**Processo de Seleção e Admissão aos
Cursos de Mestrado e de Doutorado
para o Semestre 2019/2
Edital n° 004/PPGQ/2019**

EXAME DE SELECÃO

CADERNO DE QUESTÕES

Instruções:

1. **Não escreva seu nome em nenhuma folha dos cadernos de questões e de respostas.** Insira somente o **número de inscrição** no quadro localizado no canto superior direito 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. Respostas fora do espaço designado não serão consideradas. O caderno de questões não será corrigido.
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.
6. Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.
7. Em todas as questões nas quais é exigido desenvolvimento matemático, **as etapas de cálculo deverão ser explicitadas na resposta.**

Nível pretendido para ingresso:

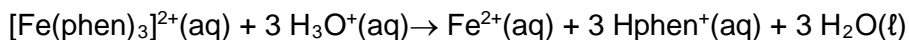
- () MESTRADO
() DOUTORADO

17 DE JUNHO DE 2019



Questão 1.

O ferro (II) reage com a 1,10-fenantrolina (phen) para formar o complexo Fe(phen)_3^{2+} , o qual pode ser quantificado por espectrofotometria. Em soluções ácidas o complexo decompõe-se conforme mostrado na reação abaixo.



Um estudante deseja obter um maior conhecimento da cinética de decomposição desse complexo. Para tanto, realizou uma série de experimentos (1-3) a 40 °C, nos quais as velocidades reacionais foram determinadas. Os resultados encontram-se na tabela abaixo.

Experimento	$[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$V_0 / (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$
1	$7,5 \times 10^{-3}$	0,5	$9,0 \times 10^{-6}$
2	$7,5 \times 10^{-3}$	0,05	$9,0 \times 10^{-6}$
3	$3,75 \times 10^{-3}$	0,05	$4,5 \times 10^{-6}$

- Use os dados tabelados para determinar a lei cinética que rege o processo descrito acima. É necessário explicar o raciocínio utilizado para determinar a lei cinética.
- Usando a lei cinética determinada no item (a), calcule o valor para a constante de velocidade k de reação a 40°C.
- Com base na constante de velocidade da reação determinada no item (b), a 40 °C, e nos dados que seguem para a mesma reação conduzida a outras temperaturas, determine a energia de ativação da reação.

Temperatura / °C	50	60	70
k / s^{-1}	$5,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$

RASCUNHO



Questão 2.

Em uma das etapas da fabricação de cerveja, o mosto (água contendo açúcares extraídos do malte) deve ser rapidamente resfriado. Uma das maneiras de promover este resfriamento consiste em mergulhar a panela contendo o mosto em uma bacia com gelo. Um cervejeiro, querendo estimar a quantidade de gelo necessária para resfriar o mosto até uma temperatura abaixo de 20 °C, decidiu usar os princípios de termodinâmica. Ele sugeriu utilizar 11 kg de gelo, a -10 °C, para resfriar 13 kg do mosto, que estava a 99 °C. Supondo que no final exista um equilíbrio térmico entre o mosto e a água de resfriamento, que não haja perda de calor para as vizinhanças, que o calor específico do mosto é igual ao da água líquida e que o calor específico da panela seja desprezível, responda o que se pede.

- Calcule a temperatura final do mosto.
- Considerando toda a energia envolvida no processo descrito no enunciado, calcule a porcentagem de energia que foi usada para a fusão do gelo.
- Usando os dados anteriores, calcule a variação de entropia durante todo o processo da transformação do gelo, a -10°C, em água líquida, na temperatura do equilíbrio térmico final.

Dados: ΔH_{fus} (gelo) = 6,01 kJ mol⁻¹; calor específico da água sólida = 2,06 J K⁻¹ g⁻¹; calor específico da água líquida = 4,184 J K⁻¹ g⁻¹; capacidade calorífica molar, em pressão constante, da água sólida e da água líquida são, respectivamente, 37 J K⁻¹ mol⁻¹ e 75 J K⁻¹ mol⁻¹.

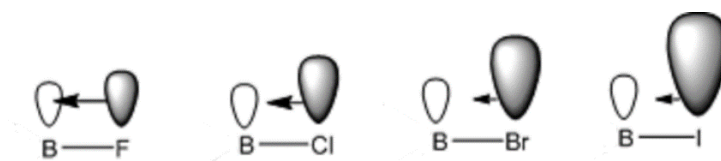
RASCUNHO



Questão 3.

Os haletos de boro atuam como ácidos de Lewis aceitando par de elétrons de diferentes bases de Lewis, tais como piridinas, aminas e éteres para a formação de adutos ácido-base estáveis. Devido ao seu caráter ácido de Lewis, os haletos de boro atuam como catalisadores ácidos em diferentes tipos de reações orgânicas importantes como, por exemplo, na reação de Friedel-Crafts. Sobre os haletos de boro responda as questões a seguir.

- Desenhe a estrutura de Lewis e determine a geometria da molécula de BF_3 .
- Utilizando um diagrama de energia de orbitais atômicos em caixas, mostre a formação dos orbitais híbridos do átomo de boro na molécula de BF_3 . Indique qual é a hibridização do átomo central e qual orbital justifica a acidez de Lewis dessa espécie.
- Considere a figura a seguir e indique qual dos haletos de boro BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) tem a maior energia de ligação B-X. Explique.



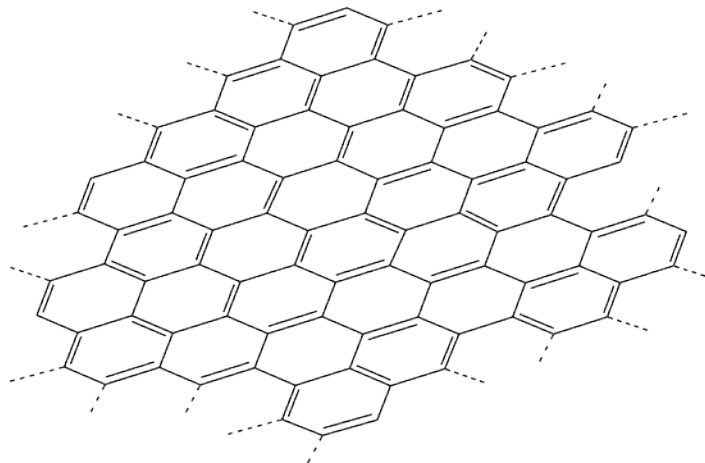
- Com base na figura acima, prediga a ordem de acidez dos haletos de boro (BX_3). Explique.

RASCUNHO



Questão 4.

O grafeno é uma substância de propriedades excepcionais e atualmente possui diversas aplicações. Constituído basicamente de átomos de carbono, ele é formado por diversos anéis aromáticos conjugados, o equivalente a uma única folha de grafite, como representado abaixo. Sua descoberta levou ao Prêmio Nobel de 2010.



A respeito deste composto, responda:

- Algumas de suas principais aplicações são consequência da alta condutividade elétrica deste material. Como explicar essa propriedade a partir da estrutura do grafeno?
- Esse composto deve ser muito reativo ou pouco reativo frente a reações de redução? Explique.
- Qual será o estiramento responsável pela banda mais intensa no espectro de infravermelho deste composto? Por quê?
- A solubilidade deste composto em água deve ser alta ou baixa? Justifique.

RASCUNHO



Questão 5.

O nióbio (Nb), elemento de número atômico 41, foi descoberto em 1801 pelo inglês Charles Hatchett. Atualmente, seu maior produtor é o Brasil, responsável por mais de 97% da produção mundial do elemento e que possui 98% das reservas conhecidas [1]. Esse elemento é comumente usado em ligas metálicas que necessitam de uma alta resistência térmica, como em motores de aviões, mas também tem uso em semicondutores e catalisadores. Responda as perguntas a seguir a respeito deste metal:

- (a) Em Minas Gerais, é encontrado comumente na forma de pirocloro, um óxido de fórmula geral $A_2Nb_2O_7$, no qual A é um cátion. Se $A=Ca$, qual o estado de oxidação do nióbio?
- (b) Qual a configuração eletrônica do Nb no pirocloro?
- (c) É esperado que este mineral seja atraído ou repelido por um campo magnético? Explique.
- (d) O composto mais utilizado deste metal é o Nb_2O_5 . Assumindo que a estrutura cristalina e o raio atômico são similares, este deve ser mais ou menos denso do que o V_2O_5 ?

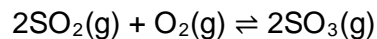
[1] The Evolution of the Niobium Production in Brazil, Mat. Res., 18, 1516, 2015.

RASCUNHO



Questão 6.

Considere a seguinte reação:



O valor da constante de equilíbrio (K_p) para esta reação é $2,80 \times 10^2$, a 1000 K.

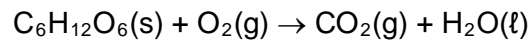
- Calcule a constante de equilíbrio K_c nesta temperatura.
- Considere um sistema no qual são inseridos SO_2 , O_2 e SO_3 , de modo a conter as seguintes concentrações iniciais: $[\text{SO}_3] = 0,600 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{SO}_2] = 0,150 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{O}_2] = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Descreva de que maneira as concentrações mudarão à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio, mantendo a temperatura a 1000 K.
- Discuta o efeito da redução do volume do recipiente da reação no equilíbrio reacional e concentração dos reagentes e produtos.

RASCUNHO



Questão 7.

A glicose é metabolizada no organismo produzindo dióxido de carbono e água, em uma reação que pode ser expressa, de maneira simplificada, pela equação (não balanceada) abaixo:



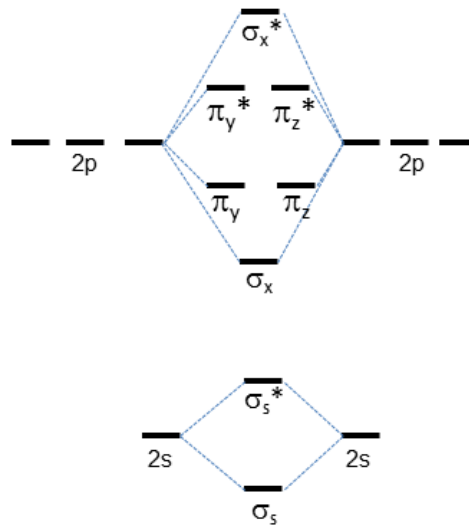
- Escreva a equação química balanceada com os menores coeficientes estequiométricos inteiros.
- O processo que representa o metabolismo da glicose é um fenômeno físico ou químico? Justifique sua resposta.
- Identifique o agente oxidante da reação. Justifique sua resposta.
- Calcule, considerando comportamento ideal, o volume de CO_2 que será produzido a 1,00 atm e 20,0 °C a partir da decomposição completa de 100 g de glicose.

RASCUNHO



Questão 8.

A figura abaixo representa o diagrama de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares de oxigênio, flúor e neônio, utilizando apenas os orbitais da camada de valência.



- Estabeleça a ordem de ligação para as moléculas de O_2 , F_2^- e Ne_2^+ .
- Descreva, para a molécula de F_2 , quais são os orbitais moleculares que compõem o HOMO e o LUMO.
- Indique e compare as propriedades magnéticas das moléculas de O_2^{2-} e O_2 .
- Compare os comprimentos de ligação O-O nas moléculas de O_2 e O_2^{2-} , justificando sua resposta.

RASCUNHO



Questão 9.

Com a finalidade de elucidar a estrutura de um determinado hidrocarboneto, um químico realizou algumas análises por via úmida, além de submeter o composto a uma análise elementar. Os dados obtidos foram os seguintes:

- Percentual de carbono: 87,80 %
- Percentual de hidrogênio: 12,20 %
- Descoloração da água bromada*: positivo
- Reação com H_2 na presença de Ni: positivo, ocorrendo consumo de H_2

*Água bromada é uma solução de Br_2 em água e apresenta coloração vermelha.

Em relação a esse enunciado, responda o que se pede.

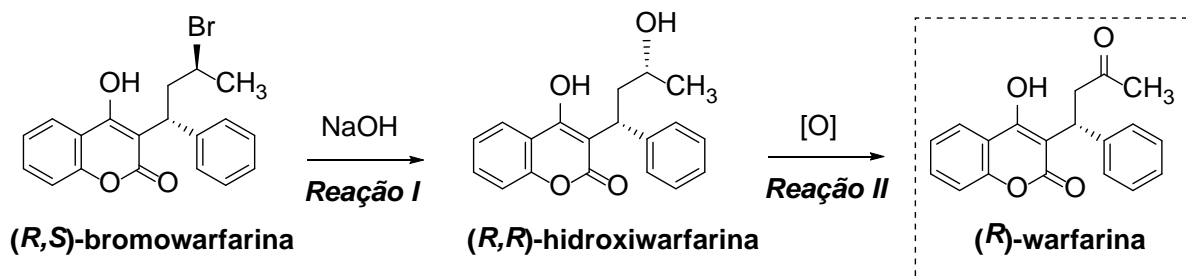
- Determine a fórmula mínima do hidrocarboneto.
- A reação positiva à água bromada e H_2/Ni é indicativo de que tipo de grupo funcional? Explique.
- Mostre a fórmula estrutural de uma possível molécula que se encaixe nas descrições acima.
- Cite outra técnica que poderia ser utilizada para elucidar a estrutura da molécula, explicando o tipo de informação que seria obtida.

RASCUNHO



Questão 10.

A (*R*)-warfarina é uma substância amplamente empregada como fármaco de efeito anticoagulante para o tratamento de trombozes. O fármaco, entretanto, é administrado na forma de racemato e transformado em sal de sódio para melhorar a sua solubilidade em água. Com base nestas informações e nas duas reações abaixo para a obtenção da (*R*)-warfarina partindo da (*R,S*)-bromowarfarina, responda o que se pede.



- Quantos estereoisômeros são possíveis para a (*R,S*)-bromowarfarina? Explique.
- Considerando que a *Reação I* é uma substituição nucleofílica e a *Reação II* uma oxidação, comente o que ocorreu com o centro estereogênico que continha o átomo de bromo em ambas as reações.
- Forneça a estrutura do enantiômero da (*R*)-warfarina e comente sobre as propriedades físicas dos enantiômeros.
- Forneça a estrutura do fármaco na forma de um sal de sódio.

RASCUNHO