



LEIA ATENTAMENTE:

Critérios de seleção para o curso de MESTRADO EM QUÍMICA:

- a prova consta de 20 pontos, dos quais **SOMENTE 10 (dez)** devem ser resolvidos pelo candidato;
- as 05 (cinco) primeiras questões são **obrigatórias** e referem-se a conhecimentos de **Química Geral** (1ª parte); cada questão vale **1,0 ponto (total de 5,0 pontos)**. Está automaticamente eliminado o candidato que obtiver grau **ZERO** nesta parte do exame;
- as outras 05 (cinco) questões são **escolhidas pelo candidato** dentre as questões específicas; cada subárea tem questões que somam **5,0 pontos** (2ª parte). O candidato deve indicar **CLARAMENTE** quais são as questões escolhidas da **2ª parte**, pois somente estas serão computadas na correção de sua prova, e **indicar por escrito** na sua folha de prova qual será sua **área de concentração** (**Química Orgânica, Bioquímica, Físico-Química, Inorgânica ou Química Analítica**), pois está automaticamente eliminado o candidato que obtiver **grau ZERO** na área de concentração de sua escolha; e
- para ser considerado aprovado, o candidato deve responder corretamente a um **mínimo de 70%** da prova de admissão, ou seja, obter no mínimo 7,0 dos 10 pontos escolhidos.
- A prova deve ser realizada com caneta esferográfica azul ou preta. Todas as folhas devem ser assinadas, exceto as folhas de rascunho. **Folhas sem assinatura não serão consideradas na correção.**

EXAME DE SELEÇÃO- UFRRJ-DEQUIM-PPGQ

1ª Parte: QUESTÕES DE QUÍMICA GERAL

1. Faça esboços das estruturas tridimensionais das seguintes moléculas. Defina o estado híbrido do átomo central. Sugira valores aproximados para o ângulo de ligação entre o átomo central e dois dos átomos ligados a ele:

- a) CF_4
- b) SCl_6

2. Nos pares de sais abaixo, para qual você espera que será necessária uma maior energia para separar os íons? Explique suas respostas usando os conceitos de raio iônico e carga.

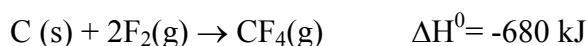
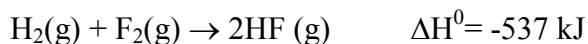
- a) MgCl_2 ou SrCl_2
- b) CaO ou CaS

3. Explique os resultados abaixo, usando a distribuição eletrônica:

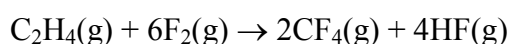
- a) O raio atômico do átomo Cl é igual a 0,99 Å, mas o raio do íon Cl^- é igual a 1,81 Å.
- b) A segunda energia de ionização do K é 7,3 vezes maior do que a primeira (a segunda energia de ionização é a energia necessária para retirar um elétron de um cátion monopositivo).

4. O gás NOCl se decompõe formando os gases NO e Cl_2 . Quando uma mistura contendo os três gases alcança o equilíbrio a 25°C , a constante de equilíbrio é igual a 0,099. Você analisou uma destas misturas e descobriu que as concentrações eram 3,20 mol/L, 0,500 mol/L e 0,130 mol/L, respectivamente. A mistura já alcançou o equilíbrio? Explique por meio de cálculos.

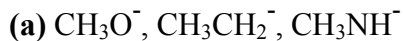
5. A partir das entalpias de formação:



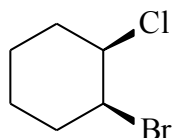
Calcule o ΔH para a reação do etileno com o gás flúor:



1. Coloque em ordem crescente de basicidade os seguintes íons abaixo. Justifique a sua resposta.

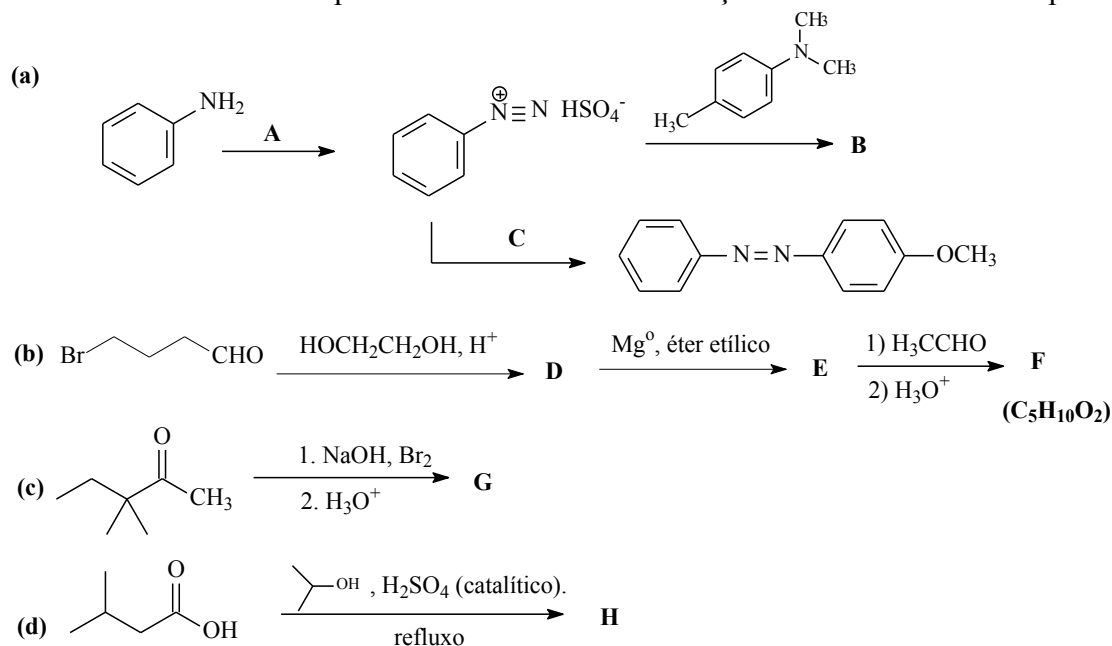


2. Considerando o *cis*-1-bromo-2-cloro cicloexano, responda:

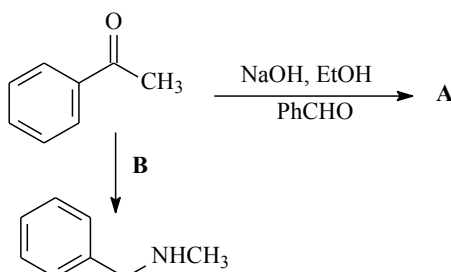


- a) Desenhe a conformação cadeira, indicando o confômero mais estável.
 b) Dê a configuração absoluta dos centros assimétricos.
 c) Quantos diastereoisômeros podem existir para essa substância? Justifique.

3. Mostre a estrutura dos produtos formados e/ou condições reacionais indicadas pelas letras:



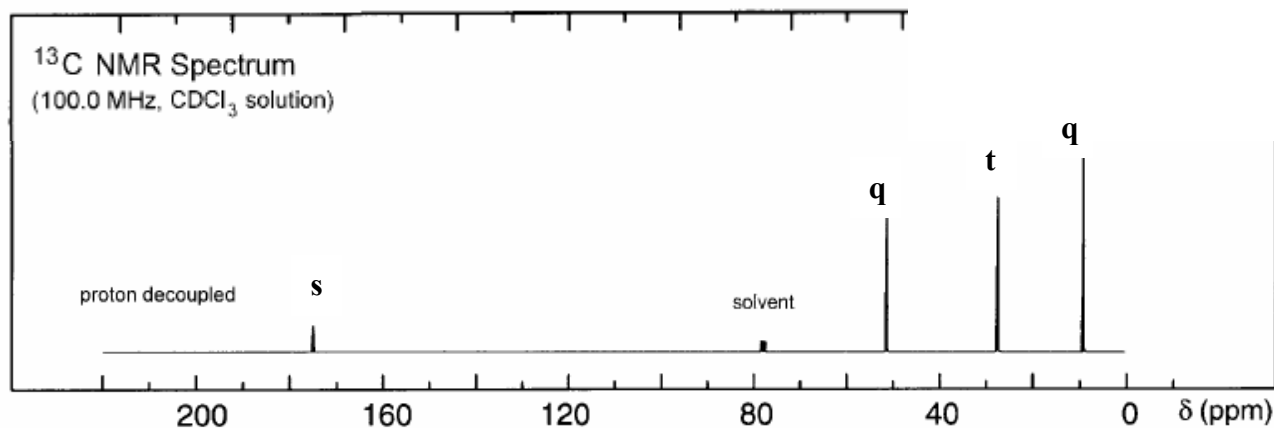
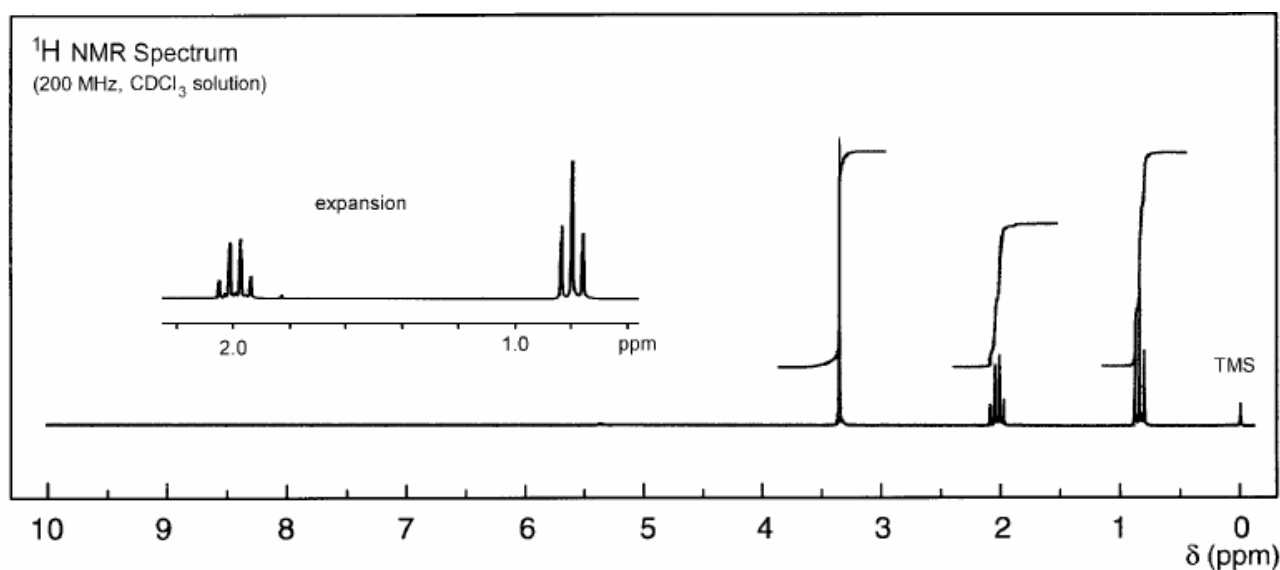
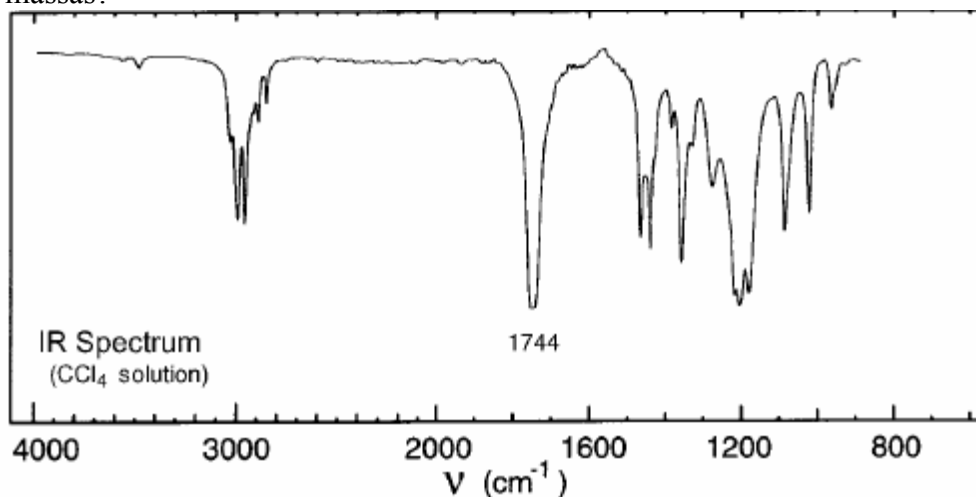
4. Indique a estrutura e o mecanismo de formação do **produto A** e os reagentes/condições reacionais de **B**:



5. Um determinado composto de fórmula molecular $C_4H_8O_2$ apresentou os seguintes espectros, quando analisado por espectrometria na região IV e RMN de 1H e ^{13}C . Com base na interpretação desses espectros, responda:

(a) Qual é a estrutura da substância desconhecida? Justifique sua resposta assinalando devidamente as bandas de absorção no IV (2980, 1744, 1390, 1210 e 1100 cm^{-1}) e os deslocamentos químicos no espectro de RMN de 1H e de ^{13}C - δ ppm = 10 (quarteto); 38 (triplete); 41 (triplete); 175 (simpleto).

(b) Qual o mecanismo de fragmentação para os íons de m/z : 29, 57(100%) e 88 (M^+) no espectro de massas?



1. Na glicólise o catabolismo da glicose inicia-se com a seguinte reação:



Se desmembrarmos as reações, temos:

Reação 1:



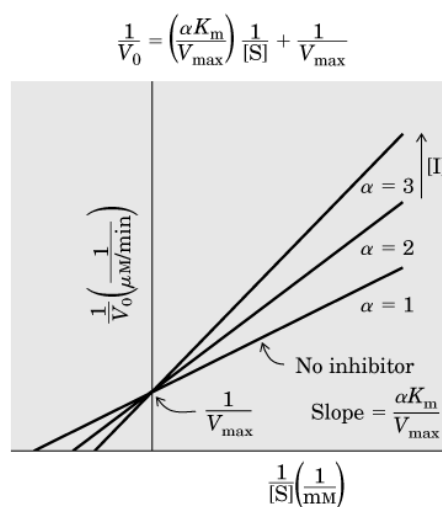
Reação 2:



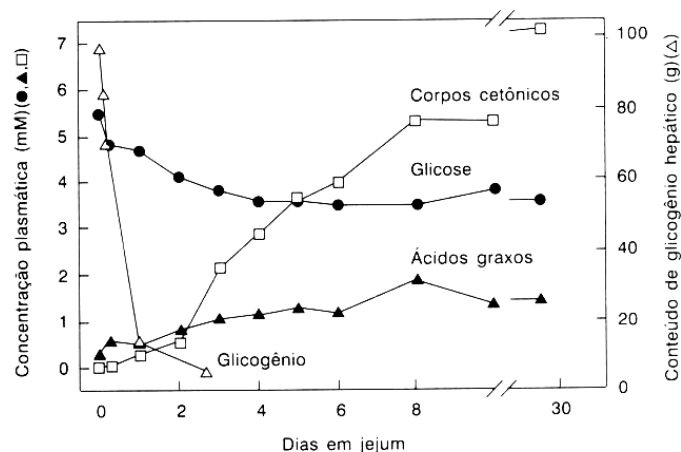
Observando as três reações mostradas o que você pode inferir a respeito da síntese endógena de glicose 6-fosfato. Lembre-se de discutir a importância da variação de energia livre de cada reação.

2. O conhecimento de novas moléculas capazes de inibir atividades enzimáticas tem sido alvo de estudo no tratamento de uma infinidade de patologias. A partir dos seus conhecimentos sobre cinética enzimática, analise o gráfico abaixo, identificando o tipo de inibição e o seu mecanismo.

Atenção: [I] = concentração de inibidor



3. Observe o gráfico abaixo verificando as diferenças de concentrações de ácidos graxos, glicose, corpos cetônicos e glicogênio hepático. Então discuta a situação metabólica que o gráfico representa (após 2 dias, não se esquecendo de mencionar os hormônios envolvidos, as vias metabólicas, tecidos envolvidos e a regulação das enzimas).



— Concentrações de alguns nutrientes durante o jejum prolongado de humanos.

4. O colágeno é a proteína mais abundante em mamíferos, tem composição em aminoácidos incomum. Diferentemente de outras proteínas, o colágeno é muito rico em prolina e hidroxiprolina. Como a hidroxiprolina não é um dos 20 aminoácidos comumente encontrado em proteínas, a sua incorporação no colágeno pode ser explicada de duas maneiras: (1) a prolina é hidroxilada por enzimas antes da incorporação ao colágeno, (2) a prolina é hidroxilada depois da incorporação ao colágeno. Para testar essas hipóteses, os seguintes experimentos foram realizados: quando ^{14}C -prolina é administrada a um rato e o colágeno da cauda isolado, encontra-se que esta proteína recém-sintetizada é radioativa; entretanto, se ^{14}C -hidroxiprolina é administrada ao animal, nenhuma radioatividade é encontrada no colágeno recém-sintetizado. O que estes experimentos revelam sobre as duas hipóteses?

5. Calcule o ponto isoelétrico de cada aminoácido abaixo. Desenhe um peptídeo Leu-Phe-Lys-Asp em pH fisiológico.

AA	pK ₁	pK ₂	pK _R	Fórmula	pI	AA	pK ₁	pK ₂	pK _R	Fórmula	pI
Leucina (Leu)	2,4	9,6	-	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		Lisina (Lys)	2,2	9,0	10,5	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	
Fenilalanina (Phe)	2,16	10,65	-	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		Aspartato (Asp)	1,9	9,6	3,7	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$	

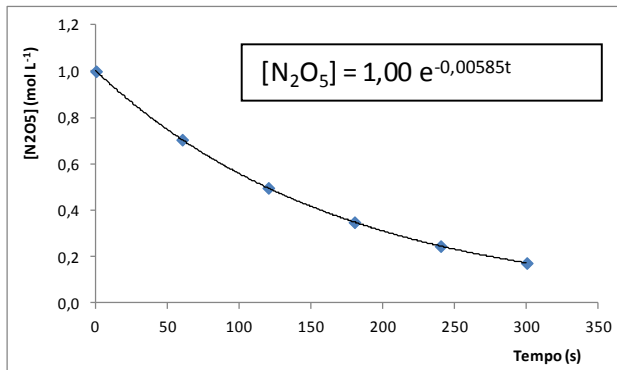
1. Para a reação $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, a 125 °C, a composição no equilíbrio (partindo de uma dada mistura equimolar de reagentes) será: $x_{\text{CO}} = 0,207$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,207$, $x_{\text{CO}_2} = 0,293$ e $x_{\text{H}_2} = 0,293$. Pergunta-se:

- Quanto vale K_p , nesta temperatura?
- Partindo de uma mistura de 1 mol de CO(g) e 2 mol de $\text{H}_2\text{O(g)}$, quanto valerá o grau de avanço no equilíbrio, nesta temperatura?

2. A capacidade calorífica a pressão constante, C_p , da água na faixa de 25 a 75°C a 1 atm, é aproximadamente constante e igual a 75,3 J mol⁻¹ K⁻¹. Calcule o calor e a variação de entropia envolvidos no aquecimento reversível de 100g de água, de 25°C a 50°C a 1atm?

3. A constante de velocidade para a decomposição $\text{N}_2\text{O}_5\text{(g)} \rightarrow 4\text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ é $k = 3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a 298 K. Qual o tempo de meia vida do $\text{N}_2\text{O}_5\text{(g)}$ nesta temperatura?

4. O gráfico abaixo apresenta os dados de concentração versus tempo para a reação $\text{N}_2\text{O}_5\text{(g)} \rightarrow 4\text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$, conduzida a 340 K.



Com os dados do gráfico e o valor da constante de velocidade a 298 K fornecida na questão anterior, estime a energia de ativação da reação. (Adote $R = 1,987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

5. Suponha que a função de onda para uma partícula em um sistema unidimensional, no intervalo $[0, a]$, seja:

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

onde A é uma constante de normalização e n é um número inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$).

- Determine a constante A.
- Considere o sistema no estado fundamental ($n = 1$). Qual a probabilidade de localizar a partícula entre $a/4$ e $a/2$?

Considere: $\int \sin^2(cx) dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin(2cx)}{4c}$

1. Na pesquisa por cátions do grupo I, 10 gotas de amostra foram transferidas para tubo de ensaio. Adicionou-se 10 gotas de solução de HCl 6 mol L⁻¹ e a formação de precipitado foi observada. Após centrifugação e separação do sobrenadante, ao precipitado foram adicionados 4 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida em banho-maria durante 5 minutos e, após nova centrifugação, sobrenadante e precipitado foram separados. Ao sobrenadante, foram adicionadas gotas de solução de K₂CrO₄. Nenhuma precipitação foi observada. Ao precipitado, foram adicionadas gotas de solução de NH₄OH 6 mol L⁻¹ e a dissolução completa do precipitado foi observada. À solução resultante foram adicionados 3 mL de solução de HNO₃ 6 mol L⁻¹ e a formação de precipitado branco foi observada.

O que você pode dizer sobre a composição da amostra. Justifique com base nas reações químicas.

2. Demonstre que a concentração de hidróxido em uma solução aquosa contendo uma base fraca BOH, com constante de dissociação K_b e concentração c_b , pode ser estimada pela equação: $[OH^-] = \sqrt{c_b K_b}$. Discuta as aproximações adotadas para chegar nessa equação.

3. Uma amostra de vinho branco de mesa foi titulada contra solução padronizada de NaOH usando fenolftaleína como indicador. Na titulação de 50,00 mL da amostra foram gastos 21,48 mL da solução 0,03778 mol L⁻¹ do titulante.

Expresse a acidez do vinho em termos de gramas de ácido tartárico (H₂C₄H₄O₆) por 100mL.

4. Para a determinação de cloretos em amostra de água residual, 25,00 mL da amostra foram transferidos para erlenmeyer. Adicionou-se 80mL de água ultrapura e 1mL de solução indicadora de K₂CrO₄ 5%. Titulou-se contra solução de AgNO₃ 0,1052 mol L⁻¹. O ponto final da titulação foi atingido com adição de 20,00 mL da solução do titulante.

a) Qual a concentração de íons Cl⁻ (em mol/L) na amostra?

b) Qual a concentração de íons Cl⁻ (em mol/L) remanescente na solução, no ponto final da titulação?

Dados: $K_{ps} (Ag_2CrO_4) = 1,2 \times 10^{-12}$; $K_{ps} (AgCl) = 1,56 \times 10^{-10}$

5. 10,00 mL de amostra de cerveja foram transferidos para erlenmeyer. Após degaseficar a amostra, adicionou-se 3 mL de mistura ácida (HNO₃ + H₂SO₄ + HClO₄) e a solução foi aquecida em placa de

aquecimento. Foram feitas novas adições de 1 mL da mistura ácida durante o procedimento de digestão, até que a solução final se mostrasse incolor. A solução final, após atingir a temperatura ambiente, foi transferida para balão volumétrico de 50,00 mL, completando o volume com água ultrapura. Esta solução foi submetida à determinação de Fe por espectrometria de absorção atômica. A tabela abaixo apresenta as absorvâncias de padrões e da amostra.

Solução	Absorvância
Padrão 1 (0,50 mg L ⁻¹)	0,073
Padrão 2 (1,00 mg L ⁻¹)	0,157
Padrão 3 (2,00 mg L ⁻¹)	0,290
Padrão 4 (2,50 mg L ⁻¹)	0,366
Padrão 5 (3,00 mg L ⁻¹)	0,410
Amostra	0,205

Calcule a concentração de Fe na amostra.

2ª Parte: QUESTÕES DE QUÍMICA INORGÂNICA

1. Num estudo sobre a força de ácidos e bases, dados experimentais mostraram que as bases sulfeto (S^{2-}) e trifenilfosfina (PPh_3) são um milhão de vezes mais fortes quando reagem com o ácido CH_3Hg^+ do que com o H^+ . Por outro lado, o íon hidróxido (OH^-) é uma base mais forte quando reage com H^+ do que com o CH_3Hg^+ . Explique.

2. Os íons complexos $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ possuem valores de Δ_o iguais a 14.000 e 17.400 cm^{-1} , respectivamente.

a) Explique estas diferenças com base na TCC.

b) Ao substituir os ligantes H_2O no complexo azul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ por ligantes NH_3 , forma-se o complexo $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, que é laranja. Explique a mudança de coloração observada.

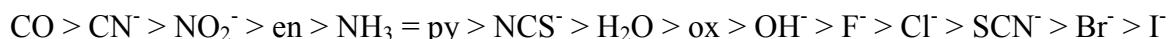
Faixa de λ (nm)	400-450	450-490	490-550	550-580	580-650	650-700
Cor	violeta	azul	verde	amarela	laranja	vermelha
Cor complementar (observada)	amarela	laranja	vermelha	violeta	azul	verde

3. Comparando os valores de ΔG para os complexos de Ni^{2+} abaixo, obtidos a partir do $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, pode-se observar que a estabilidade dos mesmos aumenta à medida que ligantes aqua são substituídos por ligantes etilenodiamino (en).

Complexos de Ni^{2+}	ΔG (kJ/mol)
$[Ni(en)(H_2O)_4]^{2+}$	- 41,9
$[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	- 77,2
$[Ni(en)_3]^{2+}$	-101,8

Sugira uma explicação baseando-se nas estruturas dos complexos.

4. A série espectroquímica organiza os ligantes por ordem de força do campo produzido:



campo forte

campo fraco

Baseando-se no modo de interação do CO e do CN^- com os metais, explique porque estes ligantes geram um campo mais forte do que os haletos.

5. O íon complexo $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ apresenta colocação rósea muito clara, quase incolor, mesmo em altas concentrações. Observando seu espectro de UV-Vis e o diagrama de Tanabe-Sugano, identifique a origem das transições observadas e explique a baixa intensidade na coloração do complexo.

