

CPF/PASSAPORTE: _____

1

PROCESSO DE SELEÇÃO E ADMISSÃO AO CURSO DE
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA
PARA O SEMESTRE 2016/02
EDITAL PPGQ Nº 001/2016

Provas de Química Orgânica e Físico-Química

Instruções:

- 1) O candidato deverá identificar-se apenas com o número de seu CPF (brasileiros/estrangeiros) ou passaporte (estrangeiros) no local indicado do caderno de questões, bem como nas folhas pautadas. Não poderá haver qualquer outra identificação do candidato, sob pena de sua desclassificação.
- 2) As questões discursivas deverão ser respondidas exclusivamente nas folhas pautadas, sob pena de não serem corrigidas.
- 3) É permitido o uso de calculadora científica não gráfica.
- 4) O candidato deverá inserir, no quadro abaixo de cada questão de proposições múltiplas, o valor relativo à somatória das alternativas consideradas corretas, utilizando caneta esferográfica de tinta azul ou preta.
- 5) As questões de proposições múltiplas conterão, no máximo, 7 (sete) proposições, identificadas pelos números 01, 02, 04, 08, 16, 32 e 64, das quais pelo menos uma deverá estar correta com relação ao enunciado da questão. A resposta correta será a soma dos números correspondentes às proposições corretas, a qual resultará em um número inteiro, compreendido entre 01 e 99, incluindo esses valores. **Caso o candidato assinale uma proposição incorreta, será atribuída nota zero na referida questão. Caso o candidato assinale um número menor de proposições corretas, haverá pontuação parcial na referida questão.**
- 6) Todas as questões, discursivas ou de proposições múltiplas, terão o mesmo valor. Em caso de anulação de alguma questão, a pontuação correspondente será distribuída igualmente entre as demais questões.
- 7) O candidato poderá destacar e levar consigo a última folha do caderno de questões, denominada rascunho. Não é permitida a remoção de qualquer outra folha do caderno de questões sob pena de desclassificação.
- 8) Todas as questões deverão ser respondidas com caneta esferográfica preta ou azul.
- 9) O período de realização das provas é de 4 horas. O candidato deverá devolver o caderno de questões ao término da prova.

CPF/PASSAPORTE: _____

2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1,0	He 4	Li 6,9	Be 9	B 10,8	C 12	N 14	O 16	F 19	Ne 20,2	Na 23	Mg 24,3	Al 27	Si 28,1	P 31	S 32,1	Cl 35,5	Ar 39,9
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39,1	Ca 40,1	Sc 45	Ti 47,9	V 50,9	Cr 52	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 58,9	Ni 58,7	Cu 63,5	Zn 65,4	Ga 69,7	Ge 72,6	As 74,9	Se 79	Br 79,9	Kr 83,8
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85,5	Sr 87,6	Y 88,9	Zr 91,2	Nb 92,9	Mo 95,9	Tc 97	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,1	Pt 195,1	Au 197	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209	Po 209	At 210	Rn 222
87	88	89															
Fr 223	Ra 226	Ac 227															

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm 145	Sm 150,4	Eu 152	Gd 157,3	Tb 158,9	Dy 162,5	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173	Lu 175
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th 232	Pa 231	U 238	Np 237	Pu 242	Am 247	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 260

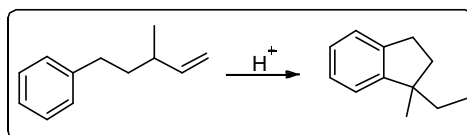
Z	E	A
Número atômico		
Massa atômica		

CPF/PASSAPORTE: _____

3

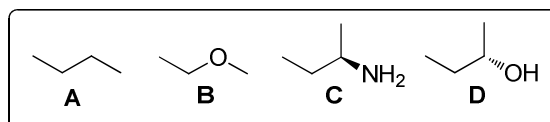
QUÍMICA ORGÂNICA

1) Considerando a reação abaixo:



Apresente o mecanismo completo da reação, o qual explica o produto formado.

2) Os compostos abaixo (**A-D**) apresentam diferentes propriedades físico-químicas. Com relação a eles, forneça o somatório das proposições corretas.



(01) O butan-2-ol apresenta um carbono assimétrico com configuração *R*.

(02) A amina apresenta o maior ponto de ebulição.

(04) O composto **D** apresenta o hidrogênio mais ácido.

(08) Os compostos **C** e **D** são capazes de formar ligações de hidrogênio, sendo mais fortes as formadas entre as moléculas das aminas do que as formadas entre as moléculas dos alcoóis.

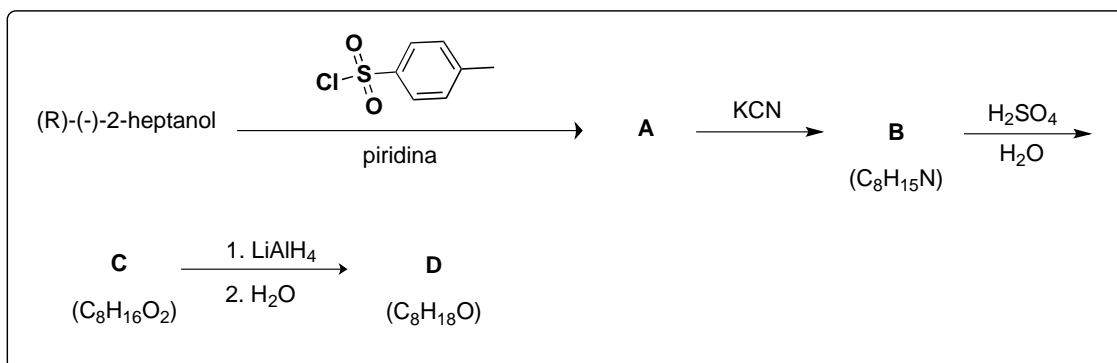
(16) O éter **B**, ao reagir com cloreto de alumínio, se comportará como uma base de Lewis.

(32) Com exceção dos átomos de hidrogênio, todos os demais elementos apresentam hibridização sp^3 .

CPF/PASSAPORTE: _____

4

3) A rota sintética apresentada abaixo foi desenvolvida no laboratório de pesquisa para a síntese do composto **D**, conforme o esquema reacional abaixo:

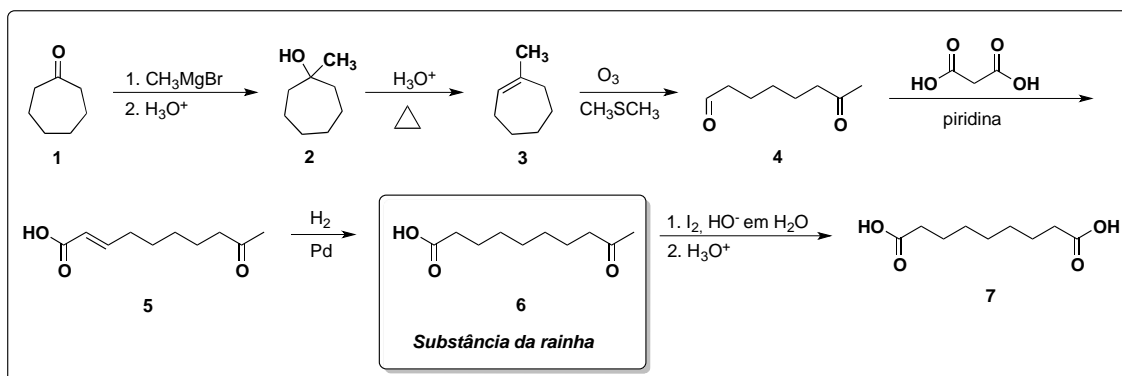


- Mostre quais são as estruturas dos compostos, **A**, **B**, **C**, **D** e **(R)-(-)-2-heptanol**.
- Em qual etapa ocorre a inversão do centro estereogênico? Justifique sua resposta.
- Qual o papel da piridina na primeira etapa? Justifique sua resposta apresentando o mecanismo detalhado da etapa de formação do composto **A**.

4) Dois estudantes de química orgânica apresentaram no Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) a síntese de uma substância chamada “substância da rainha”. Tal substância é produzida pela abelha rainha e é transferida para as abelhas-operárias para inibir o desenvolvimento dos ovários, impedindo-as de criar novas rainhas. O composto chamado substância da rainha é um ácido mono-carboxílico, com fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, conforme a rota sintética a seguir:

CPF/PASSAPORTE: _____

5



Com base na rota sintética apresentada para a substância da rainha, forneça o somatório das proposições corretas:

- (01) O composto 3 é o produto majoritário, enquanto o produto minoritário possui a dupla ligação localizada fora do ciclo de sete membros (entre o ciclo e o CH₃).
- (02) O dimetilssulfeto utilizado na etapa de obtenção do composto 4 atua como um oxidante.
- (04) A nomenclatura IUPAC do composto 3 é 1-metilciclohepteno.
- (08) A obtenção do composto 7 ocorre via reação do iodofórmio.
- (16) O composto 6 pode ser obtido utilizando como redutor o NaBH₄ (hidreto de boro e sódio).
- (32) Uma alternativa para obtenção do composto 7 em apenas duas etapas seria: 1° etapa - reagir o 1,7-diiodoheptano com dois equivalentes de cianeto de potássio; 2° etapa - hidrólise do composto 1,7-dicianeto de heptila em meio ácido obtendo o composto 7.

CPF/PASSAPORTE: _____

6

FÍSICO-QUÍMICA

Formulário

Gases Ideais e Reais:

$$pV = nRT$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

Relações Termodinâmicas:

$$U = q + w$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S}{nF}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

para gases perfeitos

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x_A$$

p/soluções ideais

$$a_B = \gamma_B c_B$$

onde c é a molalidade:

$$c = \frac{n_{soluto}}{m_{solvente}}$$

em mol × kg⁻¹

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{c}{c^0}\right)$$

A = 0,509 a 25°C

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Transições de Fase:

$$F = C - P + 2$$

$$\text{Regra da alavanca: } n_{\alpha} l_{\alpha} = n_{\beta} l_{\beta}$$

Constantes Fundamentais:

Constante de Faraday (F): 96500 C/mol

Constante dos Gases (R): 8,314 J/K.mol

Fatores de Conversão:

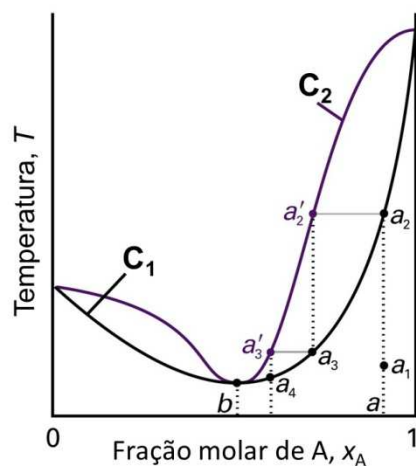
$$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273$$

$$1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa} = 760 \text{ Torr}$$

CPF/PASSAPORTE: _____

7

1) A Figura abaixo mostra o diagrama de fases de uma mistura. Forneça o somatório das proposições corretas



- (01) Trata-se do diagrama de fases de uma mistura binária com um ponto azeotrópico.
- (02) Trata-se do diagrama de fases de uma mistura binária com um ponto eutético.
- (04) A existência do ponto **b** indica que as interações entre os líquidos que formam esta mistura são desfavoráveis.
- (08) A curva designada como C_1 representa a temperatura de ebulição da mistura líquida.
- (16) A curva designada como C_2 representa a temperatura de início de formação de vapor.
- (32) A destilação de uma mistura descrita pelo diagrama acima resultará na formação de um líquido com a composição indicada pelo ponto **b**.
- (64) Nas temperaturas abaixo da curva C_1 , o sistema pode ser descrito como uma mistura imiscível de dois líquidos.

CPF/PASSAPORTE: _____

8

2) O decaimento de um isótopo radioativo segue uma cinética de primeira ordem, com a lei cinética: $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$, onde N é o número de núcleos radioativos presentes no instante de tempo t , e o valor da constante de decaimento radioativo, λ , varia em função da natureza do núcleo. Considerando que o único isótopo radioativo de K que ocorre naturalmente é o ^{40}K , com meia-vida de $1,28 \times 10^9$ anos e abundância isotópica natural de 0,00117%; forneça o somatório das proposições corretas.

(01) Fazendo uma analogia com as equações cinéticas de primeira ordem, obtém-se a seguinte relação: $N = N_0 e^{-\lambda t}$; onde N_0 é o número inicial de núcleos radioativos.

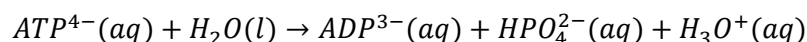
(02) Para calcular o valor da constante de decaimento radioativo (λ) a partir do tempo de meia-vida do ^{40}K é preciso conhecer a quantidade inicial de isótopos radioativos na amostra.

(04) A constante de decaimento radioativo (λ) do ^{40}K pode ser obtida pelo coeficiente angular do gráfico que mostra a variação do número de núcleos ^{40}K ao longo do tempo de reação

(08) A constante de decaimento radioativo do ^{40}K é $5,41 \times 10^{-10} \text{ ano}^{-1}$.

(16) Espera-se que a desintegração dos núcleos radioativos ^{40}K numa amostra de KCl torne-se mais lenta ao longo do tempo.

3) A energia liberada na oxidação dos alimentos é armazenada, nas células biológicas, na adenosina trifosfato (ATP ou ATP^{4-}). A chave da ação do ATP é a sua capacidade em perder seu grupo fosfato terminal por hidrólise e formar a adenosina difosfato (ADP ou ADP^{3-}), de acordo com a reação:



Em $\text{pH} = 7,0$ e a 37°C (temperatura corporal), a variação da entalpia e da energia de Gibbs da reação de hidrólise são, $\Delta H = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta G = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. A energia produzida por esta reação pode ser utilizada, por exemplo, na síntese de proteínas a partir de aminoácidos, na contração muscular e ativação de circuitos neurônicos no cérebro.

(a) Calcule e explique o sinal da entropia de hidrólise da ATP em $\text{pH} = 7,0$ e 310 K .

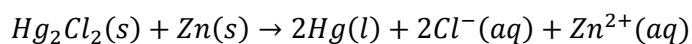
(b) Qual é o trabalho extra, diferente do trabalho de expansão, que pode ser realizado a partir da energia liberada na reação de hidrólise da ATP?

(c) A formação da glutamina a partir do glutamato e de íons amônio requer $14,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de energia. Ela é conduzida pela hidrólise da ATP a ADP mediada pela enzima glutamato sintetase. Quantos mols de ATP devem ser hidrolisados para formar 1 mol de glutamina?

CPF/PASSAPORTE: _____

9

4) A pilha descrita por $Zn(s)|ZnCl_2(0,0050 \text{ mol/Kg})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$ com potencial +1,227 V a 25°C, segue a reação:



A partir dos dados listados a seguir, responda as questões de (a) a (f):

$$E^0(Zn^{2+}, Zn) = -0,7628V$$

$$E^0(Hg_2Cl_2, Hg) = +0,2676V$$

- Determine o potencial padrão da pilha.
- Determine $\Delta_r G$, $\Delta_r G^0$ e K para a reação da pilha.
- Escreva a Equação de Nerst da pilha em relação ao coeficiente médio de atividade iônica do $ZnCl_2$.
- Determine a atividade iônica média e o coeficiente médio de atividade iônica do $ZnCl_2$ a partir do potencial medido.
- Determine o coeficiente médio de atividade iônica do $ZnCl_2$ a partir da lei limite de Debye-Hückel.
- Sendo $\left(\frac{\partial E_{pilha}}{\partial T}\right)_p = -4,52 \times 10^{-4} \text{ V/K}$, calcule $\Delta_r S$ e $\Delta_r H$.



UDESC
UNIVERSIDADE
DO ESTADO DE
SANTA CATARINA

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
COORDENADORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO – CEPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

CPF/PASSAPORTE: _____

10

RASCUNHO