



Número de inscrição:

Processo seletivo para o curso de Mestrado em Química e Biotecnologia
referente ao semestre 2017.2 (Edital n.º 10/2017)

Exame de seleção para o mestrado

CADERNO DE QUESTÕES

Local: UFAL - Campus A.C. Simões – Sala de aula PPGQB (sala 101 do bloco 13)
Data: 04 / 07 / 2017
Horário início (previsto): 9h00

Duração da prova: 4 h
Horário término (previsto): 13h00

Instruções

- (1) A prova de conhecimentos específicos será composta por cinco questões de Química Orgânica, Físico-Química, Bioquímica, Química Inorgânica e Química Analítica, totalizando 25 questões, das quais o candidato deverá escolher, **no máximo**, 10 (dez) questões.
- (2) O candidato não pode escrever seu nome em nenhuma folha do caderno de questões e nas folhas de respostas. O candidato deverá inserir somente o número de inscrição na capa do caderno de questões e nas folhas de respostas (em local específico). Não poderá haver qualquer outra identificação do candidato, sob pena de sua desclassificação.
- (3) O candidato deverá devolver o caderno de questões e as folhas de respostas ao término da prova.
- (4) Cada questão deve ser respondida na folha de resposta indicando o código da mesma, além do número de inscrição do candidato. Apenas uma questão deve ser respondida por folha, podendo utilizar mais de uma folha para a mesma questão.
- (5) Não serão corrigidas questões respondidas no caderno de questões ou mais de uma questão na mesma folha de resposta.
- (6) O candidato poderá utilizar somente caneta azul ou preta para responder as questões.
- (7) Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões.
- (8) Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.
- (9) Não é permitida a comunicação entre candidatos durante a prova.
- (10) O candidato pode utilizar calculadora durante a realização da prova. Contudo, o uso de outros equipamentos eletrônicos (celular, tablete, entre outros) é proibido.



Tabela periódica

1 H hidrogênio 1,008																	18 He hélio 4,0026
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 Hf háfnio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósmio 190,23(3)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl tálio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103	104 Rf rutherfordório [267]	105 Db dúbnio [268]	106 Sg seabórgio [269]	107 Bh bóhrio [270]	108 Hs hássio [269]	109 Mt meitnério [278]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgênio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og oganessônio [294]
			57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97
			89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am amerício [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstênio [252]	100 Fm férmio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr lawrêncio [262]

3 — número atômico
Li — símbolo químico
lítio — nome
[6,938 - 6,997] — peso atômico (ou número de massa do isótopo mais estável)



QUÍMICA INORGÂNICA (QI)

QI 01. O modelo atômico proposto por Bohr foi um marco importante para o devido conhecimento da matéria. Esse modelo é capaz de explicar a existência de ligações químicas do tipo σ ou π e a hibridização de orbitais? Justifique sua resposta.

QI 02. Qual a estrutura de Lewis, a geometria (desenhe a estrutura) e a hibridização do elemento central que você esperaria para as seguintes espécies?

- a) O_3
- b) SO_3^{2-}
- c) NH_4^+
- d) $HClO_3$
- e) PCl_6^-

QI 03. Considere os pontos de ebulição dos haletos de hidrogênio:
HF (293 K), HCl (188 K), HBr (206 K) e HI (237 K)
Explique a tendência observada.

QI 04. Por que a maioria dos complexos com Zn(II) não são coloridos?

QI 05. Dê as fórmulas químicas (itens a e b) e o nome (itens c e d) dos complexos:

- a) tetraclorozincato(II) de sódio
- b) cloreto de hexa-aquotitânio(III)
- c) $Mg[Ag(CN)_2]_2$
- d) $[Ni(CO)_4]$



FÍSICO-QUÍMICA (FQ)

FQ 01. Uma reação química ocorre em solução de acordo com a seguinte equação: $2R + P \rightarrow R_2P$. Com vistas ao cálculo da constante de velocidade de reação, foram realizados três experimentos a $25\text{ }^\circ\text{C}$, cujos resultados estão relatados na tabela abaixo. Use os dados para:

- propor a equação de velocidade
- calcular o valor da constante de velocidade na temperatura do experimento
- informar a dimensão da constante

Experimento	[R] / mol L ⁻¹	[P] / mol L ⁻¹	Velocidade da reação / mol L ⁻¹ s ⁻¹
A	1,0	1,0	2,0
B	2,0	1,0	8,0
C	1,0	2,0	4,0

FQ 02. Pessoas que tem restaurações dentárias com amálgamas, caso não tenham sido bem tratadas com um revestimento isolante adequado, podem sofrer os chamados “*choques*” quando ingerem alimentos quentes ou gelados demais. A equação de Nernst rege este fenômeno por $E = E^\circ - (RT/nF) \ln(a/a_0)$, permitindo a definição da pilha térmica. Considerando o potencial médio gerado pela composição regular de uma amálgama como sendo da ordem de $0,300\text{ V}$ em temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), qual será o a diferença de potencial devido à exposições térmicas extremas para uma amálgama que poderá levar o paciente a ter sensibilidade, considerando a diferença de temperatura entre um cafézinho e um copo de água gelada ($65\text{ }^\circ\text{C}$ e $5\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente)?

FQ 03. Uma amostra de $1,0\text{ mol}$ de argônio é expandida isotermicamente a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de $22,4$ para $44,8\text{ L}$. Calcular Q , W e ΔU nas seguintes situações:

- Expansão isotérmica reversível
- Expansão contra uma pressão externa constante igual a pressão final do gás
- Expansão livre
- Discuta qual a diferença entre o trabalho de expansão contra uma pressão constante e o trabalho de expansão reversível.

FQ 04. Calcule ΔH e ΔS total quando duas peças de cobre de $10,0\text{ kg}$ cada uma, sendo uma a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e a outra a $0\text{ }^\circ\text{C}$, são colocadas num compartimento isolado. A capacidade calorífica específica do cobre é $0,385\text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$. O processo é espontâneo?

FQ 05. A f.e.m. da pilha $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{HCl}_{(\text{aq})}|\text{AgCl}_{(\text{s})}|\text{Ag}$ é $+0,322\text{ V}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Qual é o valor de pH da solução?



FÍSCO-QUÍMICA (FQ)
INFORMAÇÕES ADICIONAIS

(1) Os possíveis valores de R (constante dos gases) de acordo com as unidades do SI são:

$$R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 62,36 \text{ L torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(2) Tabela de potencial padrão de redução (E°)

Semi-reação	E° (volts)	Semi-reação	E° (volts)
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04	$2\text{H}^+ + \text{S} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,14
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Sn}^{+4} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{+2}$	+0,15
$\text{Ba}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{Cu}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ca}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{H}_2\text{O}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	+0,40
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36	$\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	+0,54
$\text{Al}^{+3} + 3 e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Mn}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{Fe}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	+0,77
$\text{Zn}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cr}^{+3} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{Hg}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,85
$\text{S} + 2 e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{Br}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Fe}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{+2}$	-0,41	$\text{Au}^{+3} + 3 e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Co}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28	$2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Ni}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25	$\text{F}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Sn}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14		
$\text{Pb}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13		
$2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00		

QUÍMICA ORGÂNICA (QO)

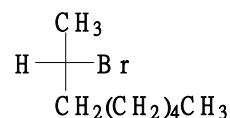
QO 01. A projeção de Fischer para o 2-bromo-octano é mostrada ao lado.

Com base nesta estrutura:

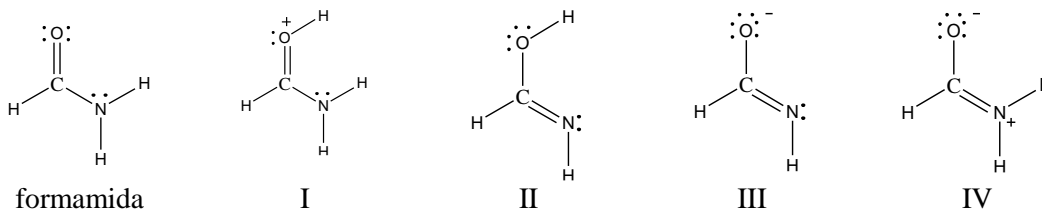
a) Escreva a projeção de Fischer para o composto formado a partir da reação do 2-bromo-octano com água, por um mecanismo S_N2 .

b) Esboce um mecanismo coerente, incluindo o estado de transição.

c) Indique a configuração do carbono assimétrico do produto final.



QO 02. A função amida é uma unidade estrutural importante em peptídeos e proteínas. A formamida, representada pela estrutura de Lewis abaixo, é a amida mais simples. Ela é uma molécula planar com um momento dipolar de 3,7 D. As estruturas de Lewis de I-IV representam espécies que tem alguma relação com a estrutura de Lewis da formamida.



a) Qual fórmula de Lewis é um contribuinte de ressonância para a estrutura da formamida?

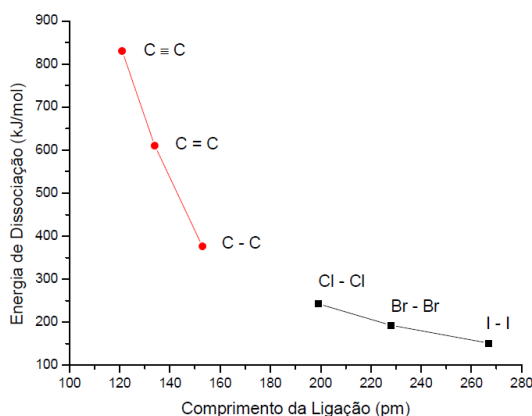
b) Qual fórmula de Lewis é um isômero constitucional da formamida?

c) Qual fórmula de Lewis corresponde ao ácido conjugado da formamida?

d) Qual fórmula de Lewis corresponde a base conjugada da formamida?

e) De acordo com a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR), qual fórmula de Lewis tem uma disposição piramidal das ligações do nitrogênio?

QO 03. Faça considerações em relação ao gráfico abaixo que relaciona energia de ligação em função do comprimento da ligação química.



QO 04. O éter etílico (PE = 34,5 °C, solubilidade em água a 25 °C = 6,05% m/m) e o *n*-butanol (PE = 117,5 °C, solubilidade em água a 25 °C = 7,4% m/m) são isômeros; apesar de terem a mesma massa molar, seus pontos de ebulição (PE) são muito diferentes um do outro. Por outro lado, a solubilidade em água é similar para os dois compostos. Como se explica isso?

QO 05. Quais entre os dois haletos de arila, o 1,3-diclorobenzeno ou o 1,4-diclorobenzeno, deve ser mais polar? Explique.



QUÍMICA ANALÍTICA (QA)

QA 01. O fluoreto de cálcio ($K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11}$), principal componente do fluoreto mineral, se dissolve pouco em água. Assim:

- Calcule a sua solubilidade em água a 25 °C.
- Calcule a solubilidade após a adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de cálcio e explique porque houve mudança na solubilidade do fluoreto de cálcio.

QA 02. Calcule o pH das seguintes misturas em uma titulação após a adição de 0, 80, 100 e 120% da quantidade equivalente de titulante ($\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$) a 50 mL de uma solução de ácido fenil acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Descreva qual o mecanismo químico, que controla a variação do pH em cada uma destas quatro regiões na curva de titulação. Dado: $pK_a = 4,31$

QA 03. Sobre equilíbrio de ácidos polipróticos responda as questões abaixo;

- Calcule o pH final da mistura de 20 mL de monohidrogeno fosfato de sódio (10 mmol L^{-1}), 40 mL de dihidrogeno fosfato de sódio (5 mmol L^{-1}), 30 mL de hidróxido de potássio (10 mmol L^{-1}) e 10 mL de ácido clorídrico (10 mmol L^{-1}). Dado: $pK_{a1} = 2,12$ / $pK_{a2} = 7,21$ / $pK_{a3} = 12,30$ (ácido fosfórico).
- Avalie a veracidade da afirmação: “*uma espécie anfiprótica atua preferencialmente como base se estiver na presença de um ácido mais fraco*”.

QA 04. O potencial final em determinado sistema redox pode ser alterado na presença de agentes complexantes e precipitantes, devido a variação de concentração da(s) espécie(s) que efetivamente participa(m) da meia reação de oxirredução. Desta forma, calcule o potencial de eletrodo para cada um dos seguintes sistemas:

- $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} (0,01 \text{ mol L}^{-1}) \mid \text{Cu}^0$
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(aq)} (0,01 \text{ mol L}^{-1}) \mid \text{Cu}^0, \text{NH}_3 (0,80 \text{ mol L}^{-1})$
- $\text{CuCO}_3(s) \mid \text{Cu}^0, \text{Na}_2\text{CO}_3(aq) (0,25 \text{ mol L}^{-1})$

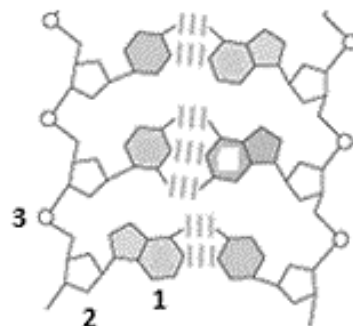
Dados: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0, E^0 = 0,337 \text{ V} // \beta_4 = 1,1 \times 10^{13} // K_{ps} = 1,4 \times 10^{-10}$

QA 05. A 50,0 mL de uma amostra de estuarina foram adicionados 10,0 mL de íons bário a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ visando a precipitação de sulfato de bário. O precipitado foi filtrado. A solução remanescente contendo o excesso de íons bário não precipitados teve o pH ajustado para 10 com tampão amoniacal. Este sistema foi titulado com solução padronizada de EDTA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Sabendo-se que foram consumidos 16,00 mL da solução de EDTA calcule a concentração de íons sulfato (em mg L^{-1}) na amostra de água estuarina analisada.

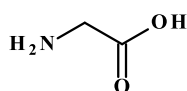
BIOQUÍMICA (BQ)

BQ 01. O esquema ao lado é referente à estrutura do DNA.

- O que os números representam na estrutura ao lado?
- Que interação está ocorrendo entre uma fita e a outra?
- Com base no número de interações descritas na letra b e no número de anéis é possível identificar qual é a molécula representada pelo número 1. Comente.

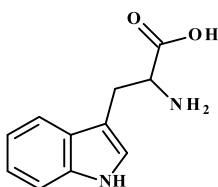


BQ 02. Monte o peptídeo (Gly-Try-Thr-Lys-Asp), identifique a ligação peptídica e informe a carga líquida que ele terá em uma solução com pH 10,0.



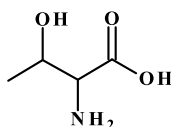
Gly

$pK_1=2,34$
 $pK_2=9,6$



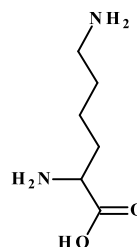
Try

$pK_1=2,38$
 $pK_2=9,39$



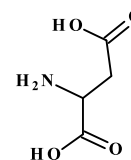
Thr

$pK_1=2,11$
 $pK_2=9,62$



Lys

$pK_1=2,18$
 $pK_R=10,53$
 $pK_2=8,95$

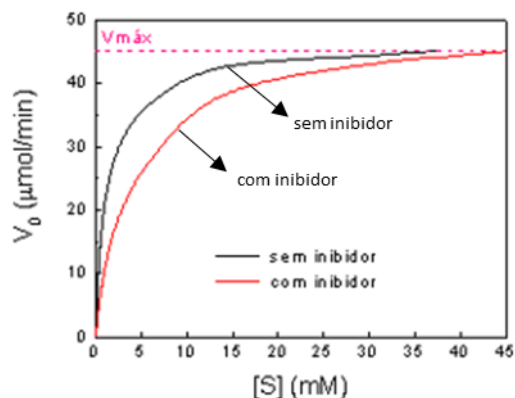


Asp

$pK_1=1,88$
 $pK_R=3,65$
 $pK_2=9,60$

BQ 03. Inibidores são capazes de modificar a atividade enzimática. Observando o gráfico ao lado de velocidade de reação de uma enzima com e sem inibidor, comente:

- O que representa a constante de Michaelis (K_M) e a velocidade máxima (V_{max}) de uma enzima.
- Comente sobre os efeitos do inibidor no K_M e V_{max} da enzima, qual é o tipo de inibidor (competitivo, incompetitivo, misto ou irreversível) e como pode ser revertido.



BQ 04. A saliva é um dos mais complexos, versáteis e importantes fluidos do corpo, que supre um largo espectro de necessidades fisiológicas. Suas propriedades são essenciais para a proteção da cavidade bucal, do epitélio gastrointestinal e da orofaringe. Sabendo que seu principal tampão é o bicarbonato ($pK_a = 6,1$), calcule o pH da saliva sabendo que a concentração de bicarbonato na mesma é 30 mM, enquanto a concentração do seu principal ácido é 4,76 mM.

Dado: $pH = pK_a + \log [\text{aceptor de próton}]/[\text{doador de próton}]$

BQ 05. Com relação a estrutura e função dos ácidos nucleicos, explique o experimento abaixo e todas as suas repercussões bioquímicas.

