



Número de inscrição:

Processo seletivo para os cursos de Mestrado e Doutorado em Química e Biotecnologia referente ao semestre 2020.1 (Editais n.º 03/2019- e 04/2019-PPGQB/IQB/UFAL)



Exame de seleção para mestrado e doutorado 2020.1 CADERNO DE QUESTÕES

Local: Ufal - Campus A.C. Simões – Salas de aula B/IQB e do PPGQB (sala 101 do bloco 13)

Data: 23 / 01 / 2019 (quinta-feira)

Duração da prova: 4 h

Horário início (previsto): 9h00

Horário término (previsto): 13h00

INSTRUÇÕES

- (1) A prova de conhecimentos específicos será composta por cinco questões de Química Orgânica (QO), Físico-Química (FQ), Bioquímica (BQ), Química Inorgânica (QI) e Química Analítica (QA), 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/ou 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 de resposta**, podendo utilizar mais de uma folha para a mesma questão, quando couber.
- (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. Questões respondidas a lápis não serão consideradas no processo de correção.
- (7) Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões.
- (8) Não é permitido o empréstimo de materiais (calculadora, por exemplo) 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, sob pena de sua desclassificação.



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 cromio 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(6)	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 europóio 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 fêrmio [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)



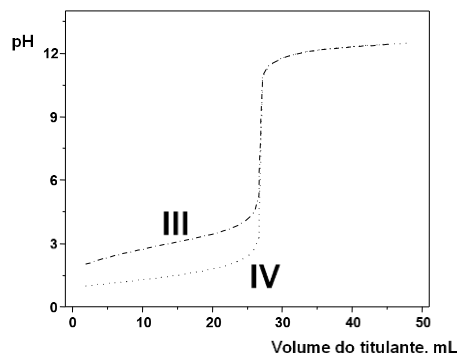
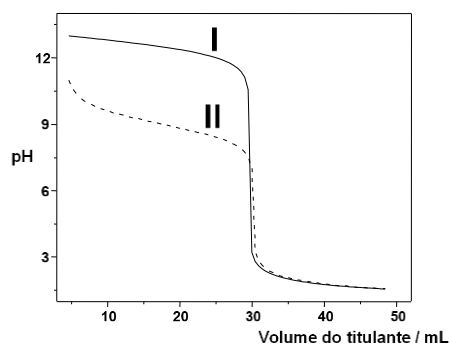
QUÍMICA ANALÍTICA (QA)

QA 01. O ácido benzoico (122 g mol^{-1}) é um composto aromático monoprótico, usado como conservante de alimentos, além de sua ocorrência natural em plantas. Uma solução de ácido benzoico a 0,015% (m/v) apresentou grau de dissociação igual a 22,36%. Assim:

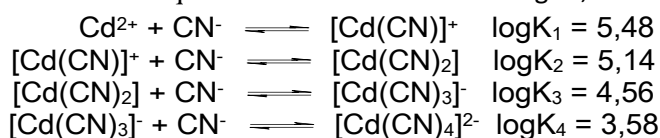
- Qual o valor aproximado do pK_a do ácido benzoico?
- A 25,00 mL de uma solução de ácido benzoico 10 mM foi adicionado 6 mg de hidróxido de sódio (40 g mol^{-1}). Qual o pH final deste sistema químico?

QA 02. Quanto a volumetria ácido-base, avalie os perfis das curvas de titulação (I, II, III e IV) apresentadas abaixo, para cada curva indique:

- a natureza do titulante (ácido ou base). Justifique.
- se o titulado é uma base ou ácido, e se é, forte ou fraco. Justifique.
- Na titulação da base fraca com ácido forte, indique qual volume aproximado do titulante equivale a condição na qual o $pH = pK_a$ (do ácido conjugado).



QA 03. Para os equilíbrios abaixo descritos a seguir, determine:



- Equação química geral;
- Valor de β global;
- Constante de instabilidade;
- A concentração de cádmio no equilíbrio, quando são misturados 200 mL de sulfato de cádmio ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 250 mL de cianeto de potássio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

QA 04. O alumínio metálico é oxidado em solução básica, com água atuando como agente redutor. Os produtos da reação são $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ e $\text{H}_2(\text{g})$. Escreva uma equação iônica global balanceada para essa reação.

QA 05. Uma solução de cloreto de sódio foi preparada e, para determinar a sua concentração pelo método de Volhard, retirou-se dela uma alíquota de 25,00 mL, à foram adicionados 50,00 mL de uma solução padrão de nitrato de AgNO_3 com concentração $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Após a precipitação de cloreto na forma de AgCl , titulou-se o excesso de íons prata com uma solução padrão de KSCN $0,150 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se uma solução de Fe^{3+} como indicador. O volume de titulante gasto para atingir o ponto de equivalência foi de 5,20 mL. De acordo com esses dados, calcule a massa de cloreto de sódio em gramas presente em 100 mL da solução inicial. Represente as equações de todas as reações químicas envolvidas nessa análise.



QUÍMICA INORGÂNICA (QI)

QI 01. Qual número total de nós (angulares + radiais) poderão ser encontrados para cada um dos seguintes orbitais

- a) 2s b) 4s c) 3p d) 5d e) 1s f) 4p

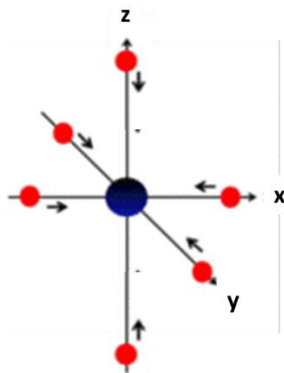
QI 02. A luz da Teoria do Orbital Molecular (TOM), com a construção do diagrama de orbitais moleculares, determine:

- a) a ordem de ligação da molécula de CO e do íon CO^+ ;
b) preveja as energias e os comprimentos de ligação relativos entre essas duas espécies químicas.

QI 03. Qual a estrutura de Lewis, a geometria (desenhe a estrutura) e a hibridização do átomo central que você esperaria para as seguintes espécies?

- a) SO_3 b) $[\text{SO}_3]^{2-}$ c) BrF_5 d) $[\text{ClO}_2]^-$ e) $[\text{PO}_4]^{-3}$

QI 04. A Teoria do Campo Cristalino (TCC) assume que a interação entre o centro metálico e seus ligantes é de natureza puramente eletrostática. Quando o metal está isolado, na fase gasosa, seus 5 orbitais d possuem todos a mesma energia (ditos degenerados). Quando um campo esférico de cargas negativas é colocado entorno do centro metálico, todos os orbitais d terão suas energias acrescidas em consequência da repulsão eletrônica entre os elétrons do metal e dos ligantes. Considerando então um sistema com 1 centro metálico em que 6 ligantes se aproximam ao longo dos eixos cartesianos x , y e z , mas os ligantes sobre os eixos z estão mais afastados. Comente sobre a perda da degenerescência dos orbitais d do metal e indique quais destes orbitais terão maior e menor energia.



Aproximação dos ligantes ao longo dos eixos cartesianos, mas com uma maior distância ao longo do eixo z .

QI 05. a) Em cada um dos complexos vistos a seguir, determine a carga global, n :



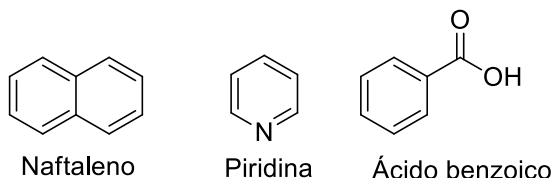
Sendo bpy = bipyridina; ox = oxalato; en = etilenodiamina e py = piridina.

b) Se a ligação no $[\text{MnO}_4]^-$ fosse 100% iônica, quais seriam as cargas dos átomos de Mn e O? O modelo de cargas é realístico? Aplicando o princípio da eletroneutralidade de Pauling, redistribua a carga em cada elemento do $[\text{MnO}_4]^-$, de forma que o Mn tenha uma carga de +1. Quais as cargas em cada átomo de O? O que essa distribuição de carga diz a você a respeito do grau de caráter covalente das ligações Mn-O?

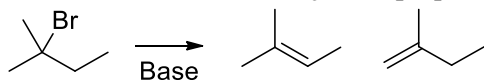


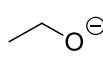
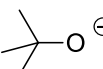
QUÍMICA ORGÂNICA (QO)

QO 01. Suponha que um químico tenha em mãos uma mistura de naftaleno, piridina e ácido benzoico, a partir de um fluxograma mostre como ele deveria proceder para separar cada composto.

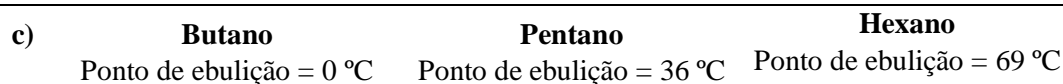
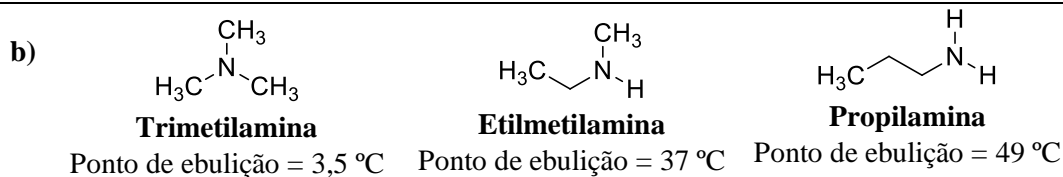
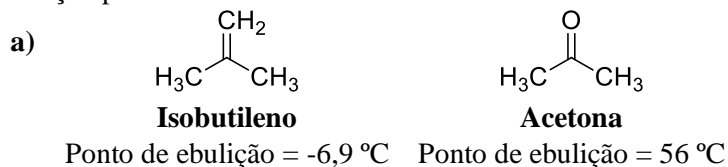


QO 02. Em muitos casos, uma reação de eliminação pode produzir mais do que um produto devido aos diferentes hidrogênios β da molécula. Essa consideração é denominada de regioseletividade. A regioseletividade é dependente da escolha da base, levando a dois produtos possíveis que são o alceno mais substituído (produto de Zaitsev) e o alceno menos substituído (produto de Hofmann). Baseado nessas informações explique os resultados abaixo:



Base	Zaitsev	Hofmann
	71%	29%
	28%	72%

QO 03. As propriedades físicas de uma substância são determinadas pelas forças de atração entre as moléculas individuais, chamadas forças intermoleculares. Explique a diferença nos pontos de ebulição para as alternativas abaixo:





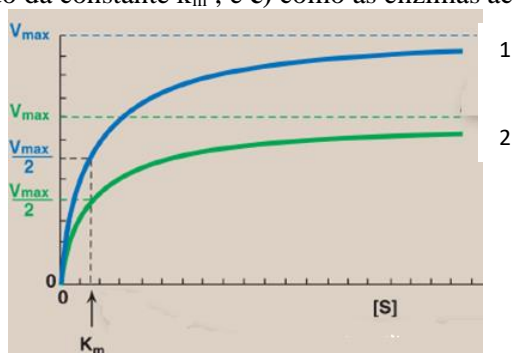
QO 04. Desenhe ambas conformações cadeira do *trans*-1,2-dimetilcicloexano, determine qual é a mais estável e explique por quê.

QO 05. Na reação de hidrólise por S_N1 do (*S*)-1-cloroetilbenzeno, obtém-se 59% do produto com inversão de configuração, e 41% com retenção de configuração. Neste sentido, responda as questões abaixo:

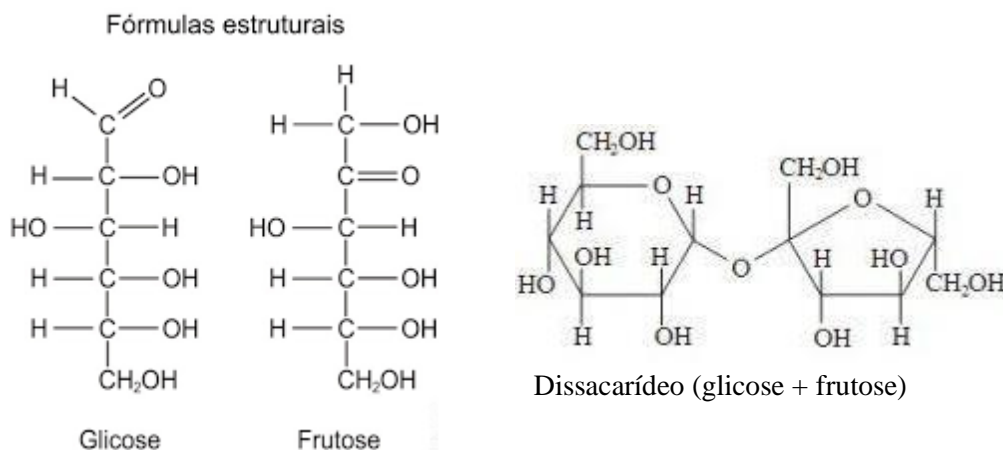
- Esquematize um mecanismo coerente para a reação da mistura de produtos, desenhando todas as estruturas do reagente e dos produtos, com suas respectivas configurações absolutas;
- Explique porque a formação do produto com inversão de configuração é prioritária em relação ao produto com retenção de configuração.

BIOQUÍMICA (BQ)

BQ 01. O gráfico abaixo representa a cinética da reação de uma enzima na ausência e presença de um inibidor com um mesmo substrato. Descreva: **a)** qual o tipo de inibição está ocorrendo; **b)** qual o significado da constante k_m ; e **c)** como as enzimas aceleram as reações biológicas.



BQ 02. Considere as estruturas abaixo correspondentes às moléculas de glicose (Glc), frutose (Fru) e do dissacarídeo formado pela união entre os dois. Comente sobre:



- A isomeria da Glc e Fru. Explique.
- Qual dissacarídeo será formado? Ele é redutor ou não-redutor? Explique
- Glc e Fru recebem qual classificação quanto ao grupo funcional e ao número de carbonos?
- A Glc, Fru e o dissacarídeo são solúveis em água?



BQ 03. Descreva estruturalmente um triacilglicerol, um glicerofosfolípídeo e uma cera. Relacione quais as funções de cada um desses lipídeos e a relação estrutura/função.

BQ 04. Comente sobre as diferenças moleculares entre DNA e RNA, relacionando-as com a estabilidade dessas biomoléculas.

BQ 05. Nos últimos 30 anos, a academia sueca tem premiado com o Nobel de Medicina e Fisiologia ou com o Nobel de Química, pesquisas envolvendo proteínas. Em 2018 não foi diferente - os laureados com o Nobel de Química foram pesquisadores inspirados pelo poder da evolução na solução de problemas químicos, isto é, observando que desde o surgimento das primeiras células vivas, há 3,7 bilhões de anos, cada canto do planeta é hoje povoado por diferentes organismos, concluíram que as proteínas, que mudaram e se renovaram incessantemente, gerando uma incrível diversidade, são relevantes ferramentas químicas para garantir a vida, e decidiram tentar a “evolução dirigida”. Assim, aplicando os mesmos princípios naturais de alterações e seleções genéticas, submetendo genes a rodadas sucessivas de mutações, seleção e amplificação, com ou sem a ajuda de bacteriófagos, criaram (em tubos de ensaio ou cultura de tecidos) proteínas que resolvem problemas químicos da humanidade, isto é, por meio da “evolução dirigida” fizeram com que ácidos nucleicos e respectivas proteínas tivessem propriedades e cumprissem objetivos específicos, alterando a atividade de biomoléculas para fins industriais, de pesquisa e terapêuticos - como neutralizadores de toxinas ou anticorpos usados para tratar artrite reumatoide, psoríase, inflamações intestinais, diferentes tipos de câncer metastásicos, doenças autoimunes etc. Dada a importância cada vez maior do estudo de proteínas, responda:

a) Qual a definição química e como podem ser classificadas as proteínas do ponto de vista da composição, solubilidade, número de cadeias, forma e funcionalidade? Cite pelo menos dois exemplos de proteínas fibrosas e dois exemplos de proteínas globulares.

b) Considerando que a forma das proteínas é muito importante para sua solubilidade e função, descreva (quimicamente): i) seus diferentes níveis estruturais; ii) a razão da proteína da clara de ovo tornar-se permanentemente branca após fervura ou fritura; e iii) por que o fio de cabelo torna-se mais ondulado/cacheado quando exposto à água do que quando tratado com “chapinha” a 150 °C.

FÍSCO-QUÍMICA (FQ)

FQ 01. Uma amostra de 1,0 mol de Argônio é expandida isotermicamente a 0 °C de 22,4 L para 44,8 L. Calcular Q, W e ΔU nas seguintes situações:

a) Expansão isotérmica reversível

b) Expansão contra uma pressão externa constante igual a pressão final do gás

c) Expansão livre

d) Discuta as diferenças encontradas nas respostas dos itens a e b, calculados para o mesmo sistema. Qual a diferença entre o trabalho de expansão contra uma pressão constante e o trabalho de expansão reversível?

FQ 02. 1,0 mol de O_2 , contido num cilindro provido de um pistão sem peso e sem atrito, é aquecido de 25 °C a 100 °C sob a pressão constante de 1,0 atm. Sabendo-se que a capacidade calorífica média do oxigênio entre estas temperaturas é de 0,22 cal $g^{-1} K^{-1}$, calcular W, Q e ΔU .

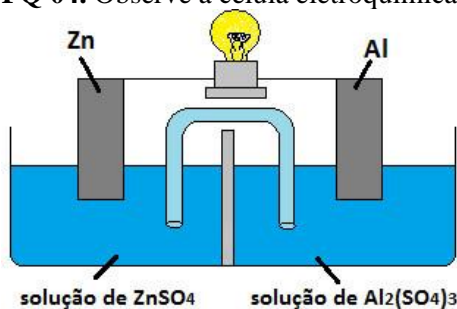
FQ 03. A entalpia padrão de combustão ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$) da sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) é de $-5645 \text{ kJ mol}^{-1}$. Qual processo é mais vantajoso em termos de quantidade de energia liberada como calor (em kJ mol^{-1}), a oxidação aeróbica completa da sacarose (reação i) ou a reação de hidrólise anaeróbica da sacarose formando ácido láctico (reação ii)?

i) A reação de oxidação aeróbica completa da sacarose é:
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12\text{CO}_2(\text{g}) + 11\text{H}_2(\text{g})$

ii) A reação de hidrólise anaeróbica da sacarose formando ácido láctico é:
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}(\text{s})$

Dados: $\Delta H^\circ_f(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})) = -2222 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}(\text{s})) = -694,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

FQ 04. Observe a célula eletroquímica a seguir:



Qual a correta representação da equação desta pilha?

FQ 05. Os dados a seguir foram obtidos para a reação $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{Produtos}$.

- escreva a lei de velocidade para esta reação.
- qual a ordem global da reação?
- determine o valor da constante de velocidade.
- prediga o valor da velocidade inicial para o experimento número 5.

Experimento	Concentração inicial (mol.L^{-1})			velocidade inicial ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
	$[\text{A}]_0$	$[\text{B}]_0$	$[\text{C}]_0$	
1	1,25	1,25	1,25	8,7
2	2,50	1,25	1,25	17,4
3	1,25	3,02	1,25	50,8
4	1,25	3,02	3,75	457
5	3,01	1,00	1,15	?

INFORMAÇÕES ADICIONAIS PARA PROVA DE FÍSICO-QUÍMICA

Equações

$$\Delta G_r = -nF\varepsilon$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



$$\Delta G_{\text{reac}}^0 = -RT \ln K$$

$$Q = m C_p \Delta T$$

Gás Ideal: $pV = nRT$

Trabalho de Expansão de um Gás Ideal: $w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Equação de Van't Hoff: $\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\text{reac}}^0}{R}$

Constante universal dos gases ideais: **R** = 8,314 J/mol.K.

Constante de Faraday: **F** = 96.485 C/mol.

Tabela 1: Potenciais de redução padrão.

Reação de meia-célula	\mathcal{E}^0/V	Reação de meia-célula	\mathcal{E}^0/V
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,936	$2D^+ + 2e^- \rightarrow D_2$	-0,01
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,868	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,714	$AgBr(c) + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	0,073
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,360	$AgCl(c) + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,2222
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,677	$Hg_2Cl_2(c) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,2680
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	-0,828	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,339
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,762	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,518
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	-0,549	$I_2(c) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,535
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44	$Hg_2SO_4(c) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,615
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,402	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$PbI_2(c) + 2e^- \rightarrow Pb + 2I^-$	-0,365	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,7992
$PbSO_4(c) + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,356	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,078
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(\text{branco})$	-0,141	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,360
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0,04	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,69