



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Entrada no Curso de Doutorado do PPGQ-UFRN 2015.2 – Edital Fluxo Contínuo

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto, no local indicado.
2. A prova escrita conta com 3 questões de cada área, e o candidato deverá indicar a área de sua tese para responder 2 questões nessa área, e das outras áreas terá que escolher uma questão de cada para responder, totalizando 5 questões.
3. Não será permitido responder 2 questões de uma área diferente ao tema de sua tese (poderá implicar em redução de pontos).
4. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. Responda utilizando apenas o espaço indicado.
5. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
6. A prova terá duração de 4 (quatro) horas (incluindo o preenchimento da entrevista escrita).
7. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis e agendas eletrônicas.

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

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

Nome do(a) candidato(a): _____

Área de interesse: _____

FÍSICO-QUÍMICA

Questão 1

Imagine 1,00 mol de um gás perfeito encerrado num cilindro provido de um pistão que se expande isotermicamente, a 0°C, de 22,4 dm³ a 44,8 dm³. Esta modificação do estado pode ser de muitas maneiras, das quais as duas mais simples são: Processo 1, expansão livre contra uma pressão externa nula; Processo 2, expansão isotérmica reversível. Calcule w, q, e ΔU em cada processo.

Questão 2

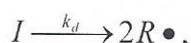
Num determinado experimento no laboratório, um gás A sofre uma reação decomposição formando um novo gás, B. Durante o experimento são obtidos os seguintes valores de pressão do gás A em função do tempo:

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10,9	7,63	5,32	3,71	2,59

Descreva se a reação é de primeira ou segunda ordem e calcule a constante de velocidade.

Questão 3

Grande parte dos polímeros acrílicos encontrados no mercado atualmente é produzida pela polimerização radicalar de monômeros acrílicos insaturados, como, por exemplo, o acrilato de butila. Para iniciar a polimerização, utiliza-se um iniciador que, quando submetido a altas temperaturas, sofre dissociação homolítica, produzindo radicais livres de acordo com a seguinte reação de primeira ordem:



onde k_d é a constante de dissociação do iniciador. A tabela abaixo mostra as constantes de dissociação para dois iniciadores, o AIBN (2,2'-azoisobutironitrila), um iniciador solúvel em benzeno, e o KPS (persulfato de potássio), um iniciador solúvel em água.

	AIBN	KPS
T (°C)	K_d (s ⁻¹)	K_d (s ⁻¹)
40	$4,83 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-2}$
50	$2,085 \times 10^{-6}$	$4,02 \times 10^{-2}$
60	$8,45 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-1}$

De acordo com os dados apresentados, responda às seguintes questões:

- Qual é a energia de ativação destes iniciadores?
- Imagine que você necessita sintetizar dois polímeros a partir do mesmo monômero mas variando o tipo de iniciador (AIBN ou KPS) para iniciar a polimerização (considere que as concentrações molares de iniciador em cada polimerização são iguais). Considerando que o tempo médio de duração de uma reação de polimerização é de aproximadamente 5h a 60°C, descreva em qual das duas sínteses você espera uma maior conversão de monômero a polímero.

QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 1

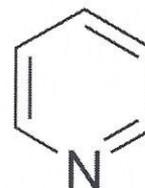
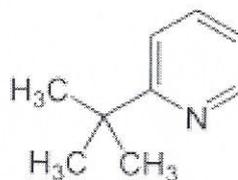
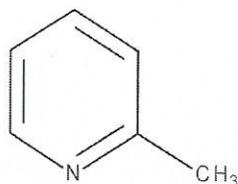
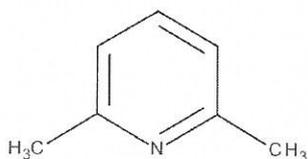
As reações de uma série de piridinas substituídas com íon de hidrogênio mostraram a seguinte ordem das forças das bases de Bronsted-Lowry:

2,6-dimetilpiridina >

2-metilpiridina >

2-*t*-butilpiridina >

piridina



Contudo, a reação com ácidos de Lewis como BF_3 ou BMe_3 mostra uma alteração na ordem de basicidade de Lewis: piridina > 2-metilpiridina > 2,6-dimetilpiridina > 2-*t*-butilpiridina. Explique o que provoca essa alteração.

Questão 2

Explique as configurações eletrônicas do estado fundamental da molécula de oxigênio, do íon superóxido e do íon peróxido.

Questão 3

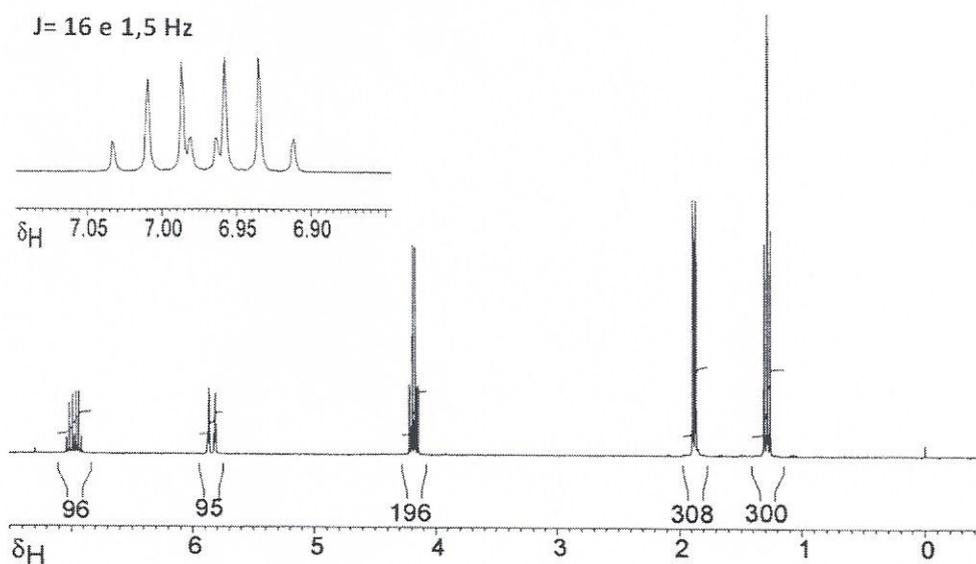
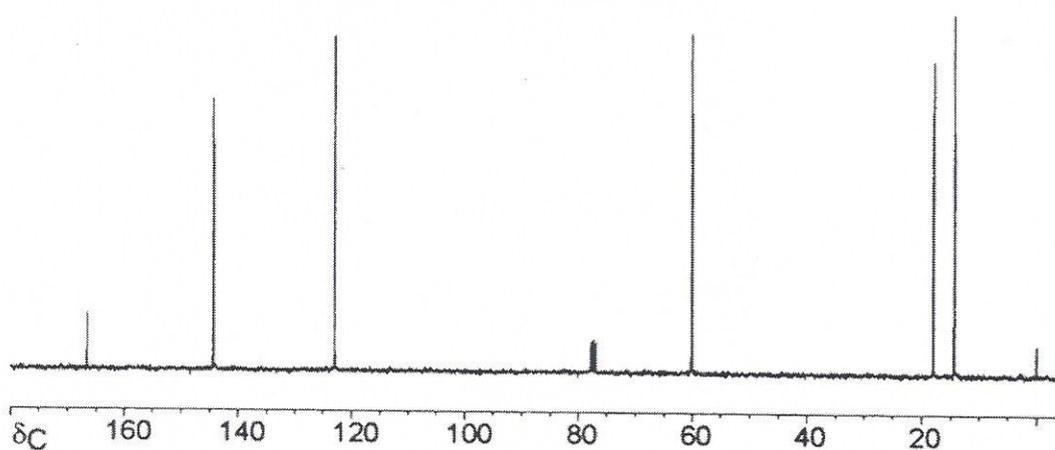
O cobre é um metal sólido muito utilizado em fiação elétrica, utilizando a teoria do orbital molecular e a teoria das bandas explique essa propriedade de condução elétrica.

QUÍMICA ORGÂNICA

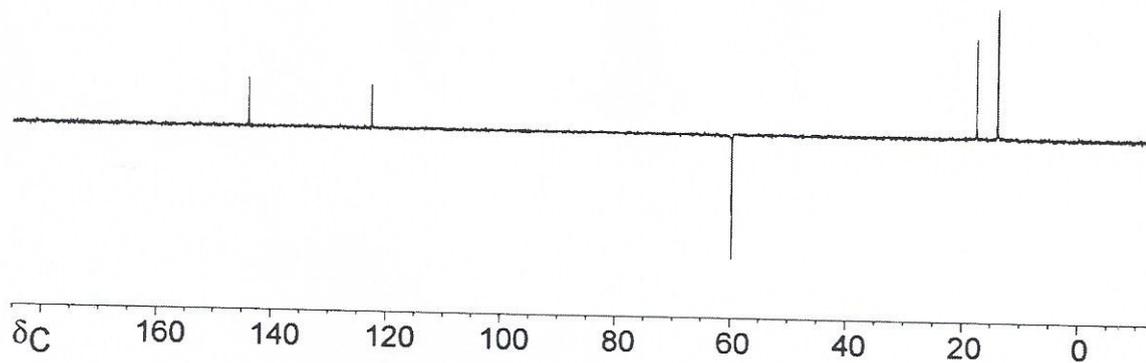
Questão 1

O conjunto de espectros a seguir pertencem a uma substância química de fórmula $C_6H_{10}O_2$, sobre estes dados responda os itens abaixo:

- Determine a estrutura química dessa substância.
- Atribua cada sinal do espectro de RMN 1H ao seu respectivo hidrogênio na molécula.
- Justifique a estrutura proposta com base nos deslocamentos químicos de RMN de 1H e ^{13}C .

Espectro de 1H (c/ expansão)Espectro de ^{13}C -Desacoplado

DEPT 135°

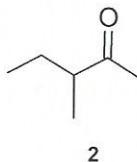
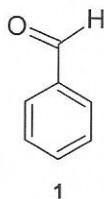
**Questão 2**

Com relação ao 2,3-dicloro-butano, responda:

- Quantos estereoisômeros são possíveis? Especifique a configuração (R/S) de cada carbono assimétrico.
- Desenhe os estereoisômeros em projeções de Fisher assinalando os carbonos assimétricos com asterisco. Especifique os estereoisômeros como enantiômeros, diastereoisômeros ou formas meso.

Questão 3

Responda os itens a seguir, considerando os derivados carbonilados **1** e **2**.



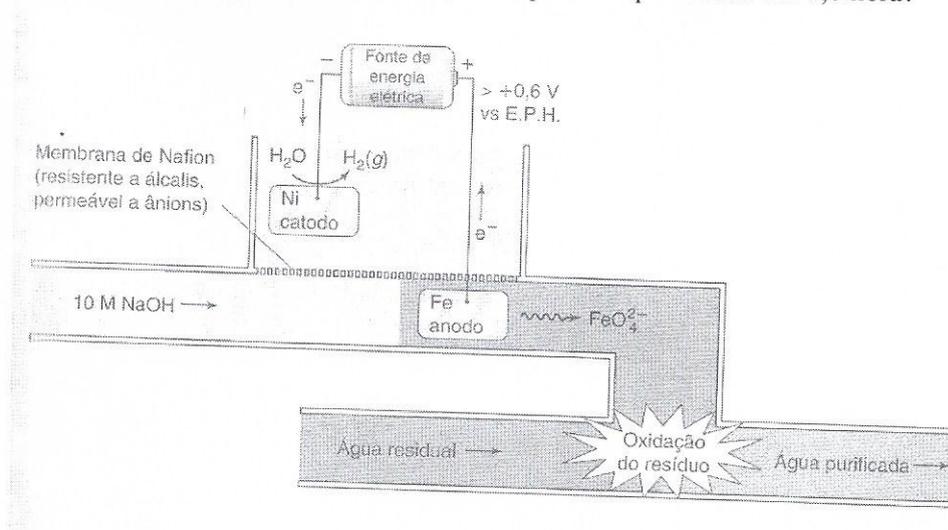
- Descreva os fatores responsáveis pela diferença de reatividade entre **1** e **2**.
- Escreva a estrutura, considerando os fatores estereoquímicos envolvidos, do produto majoritário da reação de **2** com LiAlH₄.
- Qual o produto e o mecanismo da reação de **1** com amônia. (Se necessário utilize catalisador).

QUIMICA ANALITICA

Questão 1

1) A Figura ilustra o método para gerar o poderoso oxidante Fe(VI) sob a forma de FeO_4^{2-} , que pode oxidar espécies perigosas em águas residuais. Por exemplo, o sulfeto (S^{2-}) é convertido a tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), o cianeto (CN^-) é convertido a cianeto (CNO^-) e o arsênio (AsO_2^-) é convertido a arsenato (AsO_4^{3-}).

- Escreva uma meia reação balanceada para o anodo de Fe em solução básica.
- Escreva uma reação balanceada para $\text{FeO}_4^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- Quantos mols de S^{2-} podem ser removidos da água residual se uma corrente de 16,0 A é aplicada por 1 hora?
- Que volume de água residual contendo S^{2-} 10,0 mM pode ser purificado em 1,0 hora?



Questão 2

O K_b para o íon amônio, NH_4^+ , é $1,75 \times 10^{-5}$ (tratamento sistemático).

- Determinar a fração de dissociação na forma BH^+ em pH 10,38.
- Determinar a fração na forma NH_3 em pH 10,0.

Questão 3

Em uma titulação de 50,00 mL de ácido fórmico $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ com KOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, o erro de titulação deve ser menor que 0,05 mL. Que indicador pode ser selecionado para se atingir essa meta?

Nome Comum	Faixa de Transição de pH	$\text{p}K_a^*$	Mudança de Cor†	Tipo de Indicador‡
Azul de timol	1,2–2,8	1,65§	V–A	1
Amarelo de metila	8,0–9,6	8,96§	A–Az	1
Alaranjado de metila	2,9–4,0		V–A	2
Verde de bromocresol	3,1–4,4	3,46§	V–L	2
Vermelho de metila	3,8–5,4	4,66§	A–Az	1
Púrpura de bromocresol	4,2–6,3	5,00§	V–A	2
Azul de bromotimol	5,2–6,8	6,12§	A–P	1
Vermelho fenol	6,2–7,6	7,10§	A–Az	1
Púrpura de cresol	6,8–8,4	7,81§	A–V	1
Fenolftaleína	7,6–9,2		A–P	1
Timolftaleína	8,3–10,0		I–V	1
Timolftaleína	9,3–10,5		I–Az	1
Amarelo de alizarina GG	10–12		I–A	2