

PROVA PARA INGRESSO NO MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Química
12/02/2021

Nº USP _____

Instruções para a prova:

Coloque seu nome nesta folha antes de continuar;

Marcar com um "X", no quadro abaixo, as questões escolhidas para serem corrigidas. Você obrigatoriamente deverá responder 4 questões de Química Geral e 4 questões (apenas 4) das áreas específicas, conforme sua preferência.

Química Geral: 1 a 4 (obrigatórias);

Química Analítica: 05 e 06

Bioquímica: 07 e 08

Físico-Química: 09 e 10

Química Orgânica: 11 e 12

Química Inorgânica: 13 e 14

Biotecnologia: 15 e 16

Questões	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Escolhidas	X	X	X	X												
Nota																

Só poderão ser respondidas 08 questões, seguindo o critério de escolha descrito acima;

Coloque o seu **NOME** em cada folha de resposta; responda na própria folha da questão escolhida.

A prova terá 4 horas de duração (08:00 as 12:00 horas).

Somente serão consideradas as respostas na folha de questões, os rascunhos não serão corrigidos.

BOA PROVA!

Nº USP _____

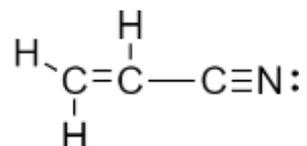
Química Geral

1) O ácido oxálico (PM= 90 g/mol) é um excelente agente redutor que é usado para remover manchas de ferrugem e para reduzir diversos produtos químicos. 25,00 mL de uma solução de ácido oxálico foi titulada com 0,100 mol L⁻¹ de NaOH e o ponto estequiométrico foi de 38,00 mL. Qual a concentração do ácido?

Nº USP _____

Química Geral

2) A molécula CH_2CHCN é empregada na síntese de fibras acrílicas (poliacrilamidas), como o Orlon. Observe abaixo a sua estrutura de Lewis.



Descreva os orbitais híbridos de cada átomo de carbono. Qual é o valor aproximado de cada ângulo de ligação?

Química Geral

3) a) Considerando os vários tipos de ligação química e de interações intermoleculares conhecidos, explique a diferença nos pontos de ebulição dos seguintes pares de compostos químicos:

H₂O (PE= 100^oC); BaO (PE = 2000^oC)

HCl (PE = -85^oC); HBr (PE = -67^oC)

b) Considerando os vários tipos de ligação química e de interações intermoleculares conhecidos, explique a diferença no estado físico do CO₂ (gasoso) e do SiO₂ (sólido) em condições ambiente.

Química Geral

4- Qual é a lei de velocidade da reação $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$ para o seguinte mecanismo reacional?



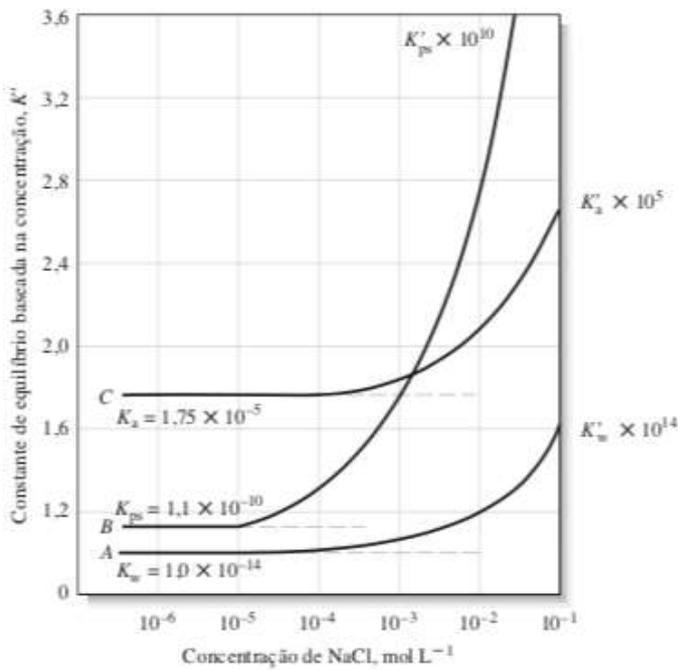
Química Analítica:

5- No cálculo da concentração do íon hidrônio em uma solução de ácido fosfórico a segunda dissociação do ácido normalmente é desconsiderada. Está afirmação é correta para uma solução de ácido fosfórico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ e dihidrogênio fosfato $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Para resolver esta questão calcule a concentração final de íons hidrônio e compare com a concentração de hidrogênio fosfato.

$$(k_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}) (k_{a2} = 6,24 \times 10^{-8})$$

Química Analítica:

6- A figura abaixo mostra um gráfico de diversas constantes de equilíbrio baseada nas concentrações (K) em função da concentração da adição sucessiva de NaCl nestas soluções. Esta figura pode ser explicada por um fenômeno chamado de efeito salino. Explique o comportamento da curva B que descreve o comportamento de sulfato de bário.



Bioquímica

7- As enzimas são proteínas globulares que atuam nas mais variadas reações do corpo. Alguns fatores podem afetar a atividade dessas substâncias, alterando a velocidade de uma reação. A respeito desses fatores:

- a) O pH apresenta um papel importante na atividade enzimática, entretanto sua variação causa poucos problemas no funcionamento das enzimas.
- b) A temperatura influencia sempre ativamente na atividade das enzimas, causando a aceleração da reação enzimática.

Você concorda com estas afirmações? Justifique sua resposta.

Nº USP _____

Bioquímica

8- Duas proteínas polimórficas, apesar de terem diferenças quanto a alguns de seus aminoácidos, são capazes de desempenhar a mesma função. Explique como isto é possível.

Físico- Química

9- Uma mistura gasosa de duas substâncias, sob uma pressão total de 1,0 atm, está em equilíbrio com uma solução ideal líquida. A fração molar da substância A é 0,4 na fase vapor e 0,2 na fase líquida. Quais são as pressões de vapor dos dois líquidos puros?

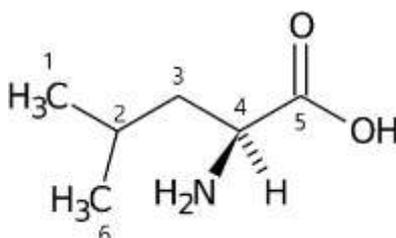
Físico- Química

10 -Calcule a variação de entropia de um gás ideal, que está inicialmente a 25 °C e 1,00 atm, num recipiente de 500 cm³ de volume, e se expande ao ser aquecido. O volume e a temperatura no final do processo correspondem a 1000 cm³ e 100 °C, respectivamente.

$$C_v = (3/2)R \quad R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Química Orgânica

11- A Leucina (Leu) é um aminoácido essencial que participa da manutenção muscular, cuja estrutura está apresentada a seguir. Queijos, carnes e grãos são as principais fontes de leucina na nossa dieta alimentar.

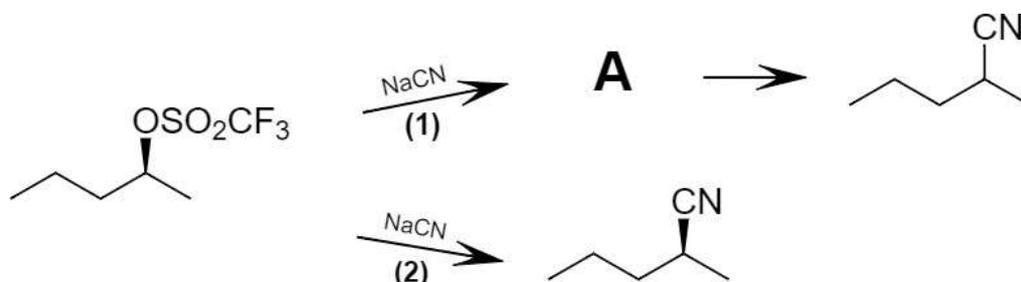


- Quantos centros estéricos tem a leucina? Indique quais são a partir da numeração dos carbonos.
- Quantos enantiômeros a leucina tem?
- Qual o nome de uma mistura formada por quantidades iguais dos enantiômeros da leucina? Qual a propriedade óptica dessa mistura? Explique.

Qual a configuração, R ou S, para o(s) carbono(s) quiral(is) na estrutura da leucina apresentada anteriormente? Qual o grupo de maior prioridade?

Química Orgânica

12- Considere as reações abaixo indicadas pelos caminhos (1) e (2) e responda os itens propostos a seguir.



- O que é uma reação concertada? Em qual das reações (1) ou (2) ocorre esse tipo de reação?
- Qual o tipo de reação ocorre em (1)? O que é formado em A? Descreva brevemente o processo de formação do produto obtido.
- Explique o que acontece com a configuração estereoquímica em cada uma dessas reações.
- A reação de substituição apresentada acima acontece em acetona, prediga qual dos produtos apresentados será formado: aquele obtido pela reação (1) ou aquele obtido pela reação (2).

Química Inorgânica

13- Os espinélios são uma classe de óxidos de fórmula geral $A^{II}B_2^{III}O_4$, que encontram aplicações como pigmentos e no desenvolvimento de dispositivos magnéticos. O primeiro óxido deste tipo estudado foi a espinélio, de fórmula $MgAl_2O_4$, que batiza essa classe de compostos. A estrutura denominada **normal** contém o íon A^{II} ocupando sítios tetraédricos (Td) e o íon B^{III} ocupando sítios octaédricos (Oh). Na natureza observa-se também os espinélios **invertidos**, nos quais os íons A^{II} encontram-se nos sítios Oh e os íons B^{III} ocupam sítios Td. Quando o espinélio contém cátions de metais de transição em sua estrutura, a classificação **normal** e **invertida** é racionalizada em termos da Teoria de Campo Cristalino e do parâmetro Energia de Estabilização de Campo Cristalino. Classifique os seguintes espinélios em **normal** ou **invertido** e explique sua classificação em termos da teoria mencionada acima. (DADOS: $Z_{Cu} = 29$; $Z_{Fe} = 26$)



Fe_3O_4 (magnetita, que também pode ser escrita como $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$)



Química Inorgânica

14- Imagine que você tem em mãos o complexo $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que será utilizado como precursor em duas sínteses, uma na qual moléculas de água serão substituídas por ligantes Cl^- e outra na qual moléculas de água serão substituídas por ligantes CN^- . Essas sínteses serão acompanhadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, a partir da observação de deslocamentos batocrômico ou hipsocrômico da banda dd (ou transição de campo ligante) observada no espectro do complexo original. (DADO: $Z_V = 23$).

Com base no enunciado responda: a) a substituição de H_2O por Cl^- na esfera de coordenação do centro metálico promove deslocamento batocrômico ou hipsocrômico? b) a substituição de H_2O por CN^- na esfera de coordenação do centro metálico promove deslocamento batocrômico ou hipsocrômico? c) Explique as respostas das letras (a) e (b) utilizando a classificação dos três ligantes na série espectroquímica. d) Reclassifique os três ligantes utilizando agora a teoria de Orbitais Moleculares aplicada a compostos de coordenação.

Biotecnologia

15- A Pandemia Covid-19 destacou a importância de técnicas clássicas de biologia molecular que permitiram o sequenciamento do genoma do vírus SARS-CoV-2, o desenvolvimento de exames para detecção e até o desenvolvimento de vacinas. Dentre os diagnósticos empregados, o PCR em tempo Real (Real time-PCR) é o método mais sensível e mais usado para a detecção do vírus. No entanto, um método mais simples, empregando somente o PCR convencional (Reação em cadeia da polimerase) também é uma abordagem promissora, como o PCR do ICB, desenvolvido pelo Instituto de Ciências Biológicas da USP.

Nesse sentido, considerando que o material genético viral já foi extraído e está pronto para uso, explique detalhadamente a técnica de PCR convencional. Destaque todas as etapas envolvidas até a obtenção do resultado (A T_m dos primers usados na reação é de 58°C).

Biotecnologia

16- A recente vacina SPUTIK V desenvolvida contra o vírus SARS-CoV-2 é um tipo de vacina baseada em um vetor de adenovírus, o qual contém o gene da proteína S clonada. Supondo que você esteja clonando esse gene, após análise de restrição foi verificada que a única enzima que poderia ser usada é a *NotI*. Responda: A digestão do vetor com uma única enzima (nesse caso a *NotI*) apresenta uma desvantagem. Qual é essa desvantagem? Nesse caso, qual etapa experimental deve ser realizada que não é necessária quando duas enzimas são utilizadas? Explique.