

# **EXAME DE INGRESSO**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PRIMEIRO SEMESTRE, 2019**

---

**NOME COMPLETO**

## **INSTRUÇÕES**

- **Escreva seu nome** de forma legível no espaço acima. **O exame dura 4 h.**
- É expressamente proibido assinar ou fazer qualquer anotação que permita a identificação do candidato nas demais folhas desta prova.
- Este caderno de questões deverá ser entregue na íntegra ao final da prova.
- Não remova o grampo ou separe nenhuma página.
- **Responda cada questão à caneta** e no espaço destinado a ela.
- Quando houver cálculos, apresente somente as etapas fundamentais na sua resposta.
- O uso de calculadora é permitido. Não é permitido o uso de qualquer dispositivo eletrônico de telecomunicação (*e.g.*, telefones celulares, *smartphones* e *tablets*).
- **Atenção:** O verso de cada página poderá ser usado **apenas** para rascunho, **não sendo considerado na correção.**

1

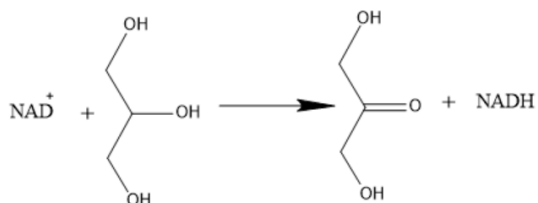
NÃO ESCREVA AQUI

O diagrama de orbitais moleculares para o  $H_2$  mostra a ligação entre dois átomos de hidrogênio e é, normalmente, o primeiro exemplo para o estudo das ligações químicas em espécies diatômicas. Da mesma forma, o diagrama para a molécula de  $H_3^+$  é útil para o entendimento das ligações químicas em espécies triatômicas.  $H_3^+$  pode assumir geometria linear ou triangular. **Mostre o diagrama de orbitais moleculares para o  $H_2$  e para a forma linear do  $H_3^+$ .** Considere, para o  $H_3^+$ , a combinação dos orbitais do  $H_2$  e do  $H^+$ . Importante: mostre os elétrons e os orbitais (atômicos e moleculares), organize-os conforme seu nível de energia e indique os nodos quando houver.

2

**NÃO ESCREVA AQUI**

A conversão do glicerol a dihidroxiacetona é catalisada pela enzima glicerol desidrogenase (GDH) de acordo com a seguinte reação:



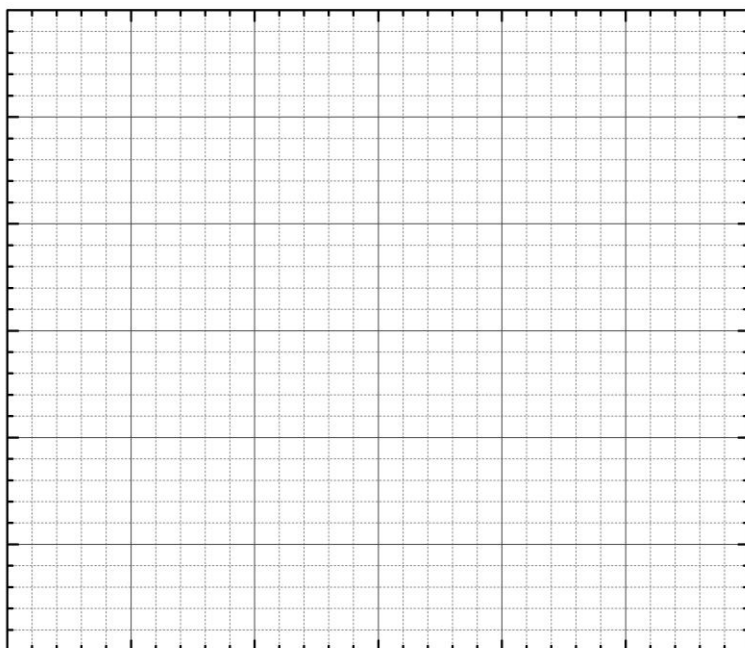
T/°C	5	15	20	30
K	5,7	5,0	4,6	4,0

A partir dos dados acima, calcule a variação de entalpia e de entropia padrão da reação em condições PTN.

Dados:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



3

NÃO ESCREVA AQUI

Considere a titulação de uma solução de NaCN com uma solução padrão de HCl. Sabendo que ao longo da titulação se forma uma solução tampão, responda: **Qual é o pH desse tampão em sua máxima capacidade tamponante. Mostre os cálculos.**

Dados:

Constante de dissociação ácida do HCN:  $K_a = 4,90 \times 10^{-10}$

4

**NÃO ESCREVA AQUI**

Considere a célula,  $M | Zn_{(s)} | Zn^{2+}(0,005M) || Hg_2Cl_{2(s)} | Hg | M$ , para a qual a reação é:  
 $Hg_2Cl_{2(s)} + Zn_{(s)} \rightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)} + Zn^{2+}_{(aq)}$ . Sabendo que a diferença de potencial medida foi de +1,2272V e os potenciais padrões dos pares redox envolvidos são:

$$E^{\circ}_{(Zn^{2+}, Zn)} = -0,7628V \quad e \quad E^{\circ}_{(Hg_2Cl_2, Hg)} = +0,2676V.$$

**Pede-se: calcule o valor da constante de equilíbrio da célula.**

**Observação:** para a resolução do problema leve em consideração a equação de Nernst para a célula, o potencial da célula, o potencial padrão da célula e os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta G^{\circ}$ , pois estes podem ser calculados a partir dos dados fornecidos.

**Dados adicionais:**

$$F = 96.500 \text{ C mol}^{-1}.$$

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

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$\text{Unidades: C mol}^{-1} \text{ V} = \text{J mol}^{-1}$$

5

NÃO ESCREVA AQUI

A doença descompressiva (DD) é uma condição potencialmente letal para mergulhadores, resultante da diminuição da solubilidade de gases dissolvidos no sangue durante uma despressurização, o que pode gerar a formação de bolhas no sangue e/ou em diferentes tecidos do corpo. Sob a água, a cada 10 m de profundidade, a pressão é acrescida de 1 atm em relação à pressão da superfície. À temperatura corporal normal (37°C), a solubilidade do N<sub>2</sub> em água na superfície é  $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . **Considere um mergulhador que está a 30 m de profundidade, respirando com o auxílio de um cilindro de ar comprimido. Se o mergulhador vem subitamente à tona, ele poderá desenvolver DD? Explique com cálculos.**

Dados:

Considere o sangue uma solução aquosa simples.

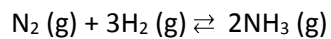
Pressão padrão = 1 atm; % N<sub>2</sub> (volume) no ar = 78; Lei de Henry:  $C_g = k \cdot P_g$

$C_g$  = solubilidade na solução;  $P_g$  = pressão parcial do gás;  $k_{N_2} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

6

NÃO ESCREVA AQUI

A amônia é fabricada pela combinação de nitrogênio e hidrogênio molecular usando um importante processo catalítico industrial chamado processo Haber. A reação é reversível e pode ser representada pela seguinte equação:

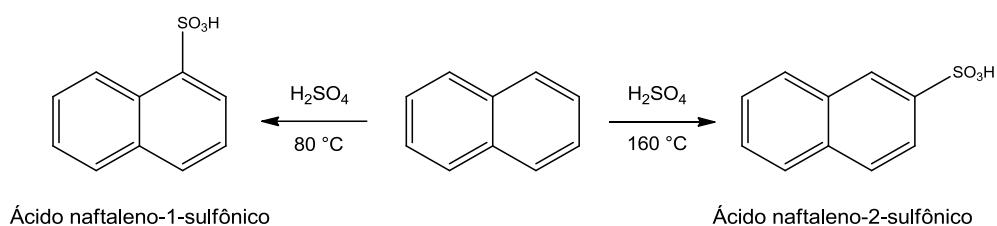


**A quantidade de amônia produzida será maior ou menor com o aumento da pressão total P? Dê sua resposta em função da pressão total e sem usar o “princípio de Le Chatelier”.**

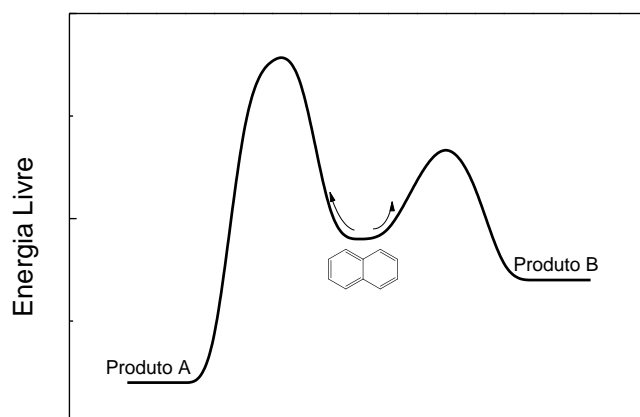
7

**NÃO ESCREVA AQUI**

A sulfonação do naftaleno pode gerar dois ácidos sulfônicos diferentes, dependendo se a funcionalização ocorre nos carbonos 1 ou 2, conforme mostram as reações a seguir:

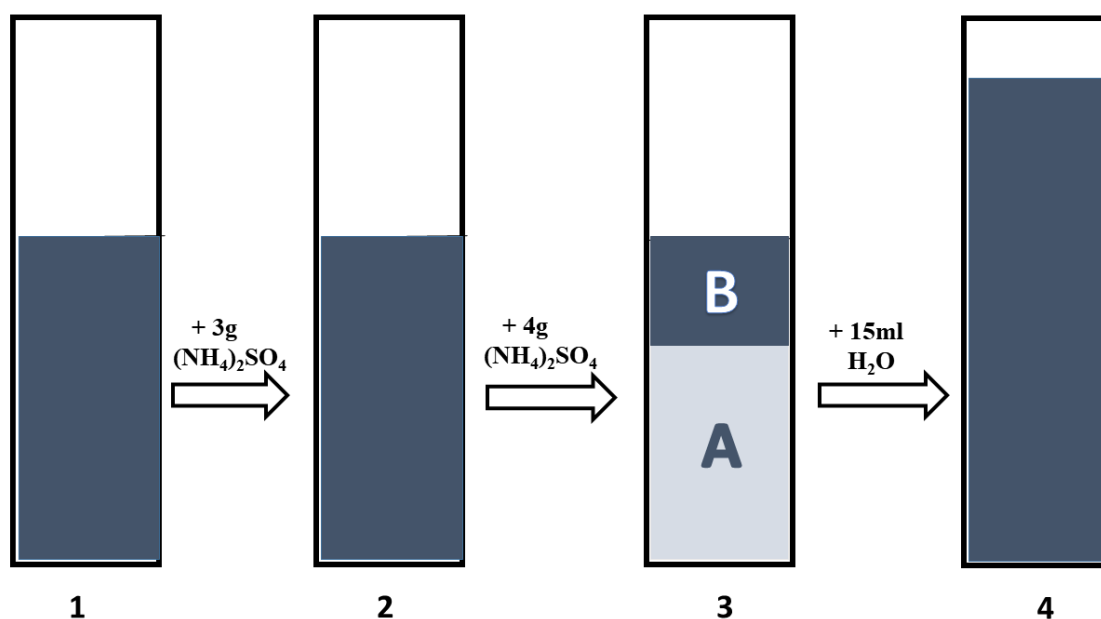


Dado o perfil energético das reações mostrado abaixo, **identifique os ácidos sulfônicos (Produtos A e B), explicando qual é o produto termodinâmico e qual é o produto cinético** dessas reações.





Em um tubo de ensaio foram colocados 15 mL de água, 15 mL de isopropanol 70% e uma gota de corante alimentar azul. Após agitação obteve-se uma solução de cor azul (**Tubo 1**). A esta solução adicionou-se 3 g de sulfato de amônio em pó. Após intensa agitação a solução continua, aparentemente, inalterada (**Tubo 2**). Soma-se então mais 4 g de sulfato de amônio em pó. Após nova agitação vigorosa da mistura observou-se o surgimento de duas fases (**Tubo 3**): **FASE A** - incolor, correspondendo a cerca de 70% em volume da solução total, na parte inferior do tubo; **FASE B** - azul, menor, localizada na parte superior do tubo de ensaio. Finalmente, são adicionados outros 15 mL de água ao tubo, agita-se novamente a mistura e se observa a formação de uma única fase de cor azul (**Tubo 4**).



Indique os principais **componentes** (moléculas e/ou íons) e as **forças intermoleculares** predominantes nas **FASES A e B** do **Tubo 3**. **Explique por que as fases se separam**, baseando sua resposta na existência dessas forças intermoleculares entre os componentes.

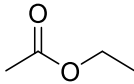
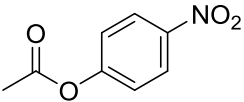
Fase	Componentes	Forças intermoleculares
A		
B		

Explique a seguir as causas da separação das fases A e B no tubo 3:

9

**NÃO ESCREVA AQUI**

A tabela a seguir mostra os dados de tempo de meia vida para a hidrólise de dois ésteres de ácidos carboxílicos em meio aquoso, em diferentes condições de pH, a 25°C.

Éster	$t_{1/2}$		
	pH = 3	pH = 7	pH = 10
 Acetato de etila	80 dias	780 dias	19 horas
 Acetato de p-nitrofenila	17 dias	2,3 dias	3,7 minutos

Baseando-se no mecanismo da reação e nos diferentes fatores que o afetam, explique as diferenças observadas para:

- O acetato de etila nos diferentes pHs;**
- O acetato de etila e o acetato de p-nitrofenila em pH = 3.**

Para estudar uma mistura de concentração desconhecida dos corantes rodamina B (Rb) e azul de metileno (MB) em etanol, um pesquisador analisou a mistura em um espectrofotômetro UV-Vis utilizando uma cubeta de caminho ótico de 1 cm e obteve o espectro a seguir.

**Indique a concentração aproximada (em mol.L<sup>-1</sup>) de rodamina B [Rb] e de azul de metileno [MB] na mistura.** Considere os valores de coeficiente de extinção molar ( $\epsilon$ ) apresentados na tabela a seguir para cada um dos corantes medidos separadamente. Apresente eventuais aproximações e considerações feitas.

Dados:  $A = \epsilon b C$ , sendo **A** a absorbância em um determinado comprimento de onda,  $\epsilon$  o coeficiente de extinção molar em cm<sup>-1</sup>(mol.L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>, **b** o caminho ótico (cm) e **C** a concentração (mol.L<sup>-1</sup>).

$\lambda/\text{nm}$	$\epsilon/10^4 \text{ cm}^{-1}(\text{mol.L}^{-1})^{-1}$	
	Rb	MB
300	1,4	2,3
545	10,0	1,0
670	0,6	8,0

