

EXAME DE INGRESSO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

17 de Junho de 2019

NOME COMPLETO

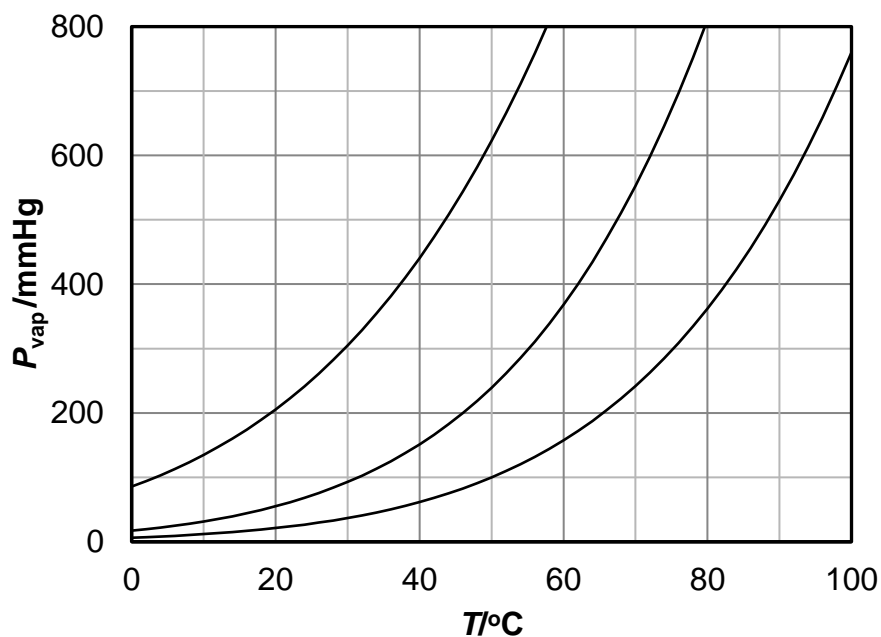
INSTRUÇÕES

- **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

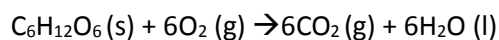
O gráfico apresentado abaixo contém as curvas de pressão de vapor em função da temperatura para três líquidos. Sabendo-se que os líquidos são água, acetona e etanol, não necessariamente nesta ordem, **atribua os líquidos às curvas correspondentes. Coloque-os em ordem crescente de pontos de ebulição e pressão de vapor a 50 °C.** Justifique suas escolhas e explique as ordens para os pontos de ebulição e para os valores de pressão de vapor em termos de forças intermoleculares.



2

NÃO ESCREVA AQUI

A oxidação total da glicose ocorre de acordo com a seguinte equação química:



A tabela a seguir dá-nos as energias livres de formação padrão e as entropias molares padrão dos compostos envolvidos na reação anterior.

Composto	$\Delta_f G^\circ (298\text{K}) \text{ kJ mol}^{-1}$	$S^\circ_m (298\text{K}) = \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-917,2	212,10
O_2	0	205,14
CO_2	-394,36	213,74
H_2O	-273,13	69,91

Com base nos dados anteriores determine o $\Delta_r G^\circ$ para oxidação da glicose a 308K.

Dados:

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

3

NÃO ESCREVA AQUI

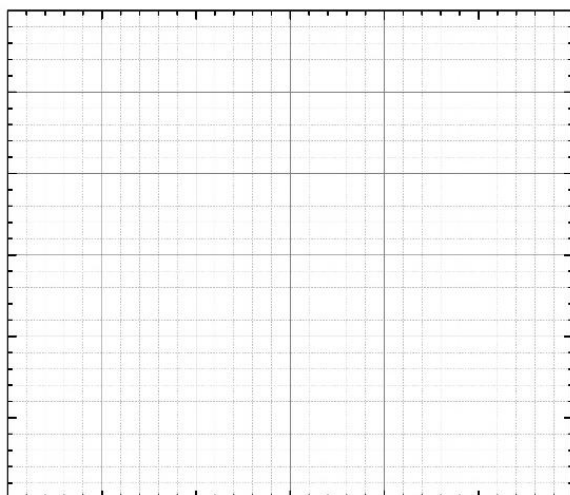
A oxidação de álcoois por íons hexacianoferrato(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ catalisada por Ru(VI) possui uma lei de velocidade mista, onde o comportamento cinético depende da concentração do reagente.

Nessa reação a lei empírica é

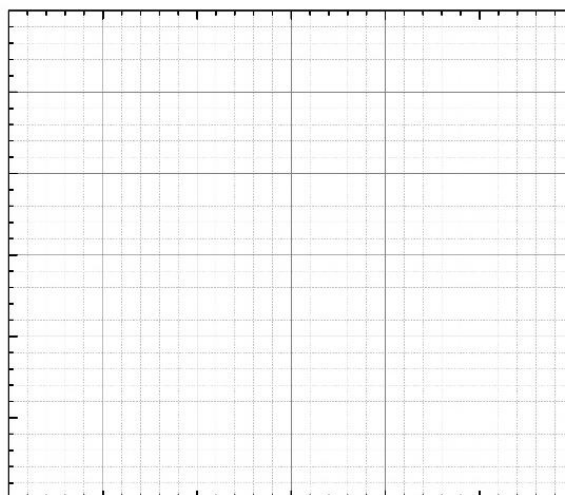
$$v = \frac{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{k_1 + k_2 C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}$$

onde $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$ é a concentração do complexo e, numericamente, $k_2 > k_1$.

Essa reação possui ordens inteiras no início e no fim da reação. A partir dessas informações, **identifique quais seriam, durante o início e no fim da reação, essas ordens e esboce, usando os espaços abaixo, o gráfico da concentração pelo tempo para ambos momentos da reação. Justifique suas respostas.**



Início da reação



Final da Reação

4

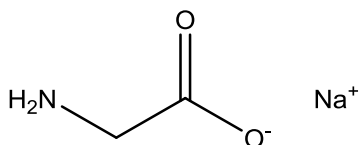
NÃO ESCREVA AQUI

A composição em massa do ar, ao nível do mar, é de, aproximadamente, 23,1% de O_2 e 75,5% de N_2 . Enquanto a molécula de oxigênio é conhecida por atuar como um agente oxidante, o N_2 se notabiliza por sua grande estabilidade. Responda: **A molécula de NO, do ponto de vista de sua reatividade, se aproximaria mais do comportamento do O_2 ou do N_2 ?** Justifique sua resposta a partir da teoria do orbital molecular. Apresente todos os diagramas de níveis de energia usados para a justificativa.

5

NÃO ESCREVA AQUI

Para titular uma solução de glicinato de sódio (estrutura abaixo) por titulação com HCl padronizado, um analista considerou o uso dos indicadores: azul de timol, alaranjado de metila e azul de bromotimol, cujos intervalos de pH na faixa de viragem são: 1,2 (vermelho) – 2,8 (amarelo) para o azul de timol, 3,1 (vermelho) – 4,4 (amarelo) para o alaranjado de metila e 6,0 (amarelo) a 7,6 (azul) para o azul de bromotimol. Escreva as equações das reações que ocorrem até a visualização da viragem com cada um dos indicadores, mostrando a(s) espécie(s) predominante(s) nos pontos finais dessas titulações, e responda: **Qual dos indicadores proporciona o resultado de maior exatidão?** Justifique.



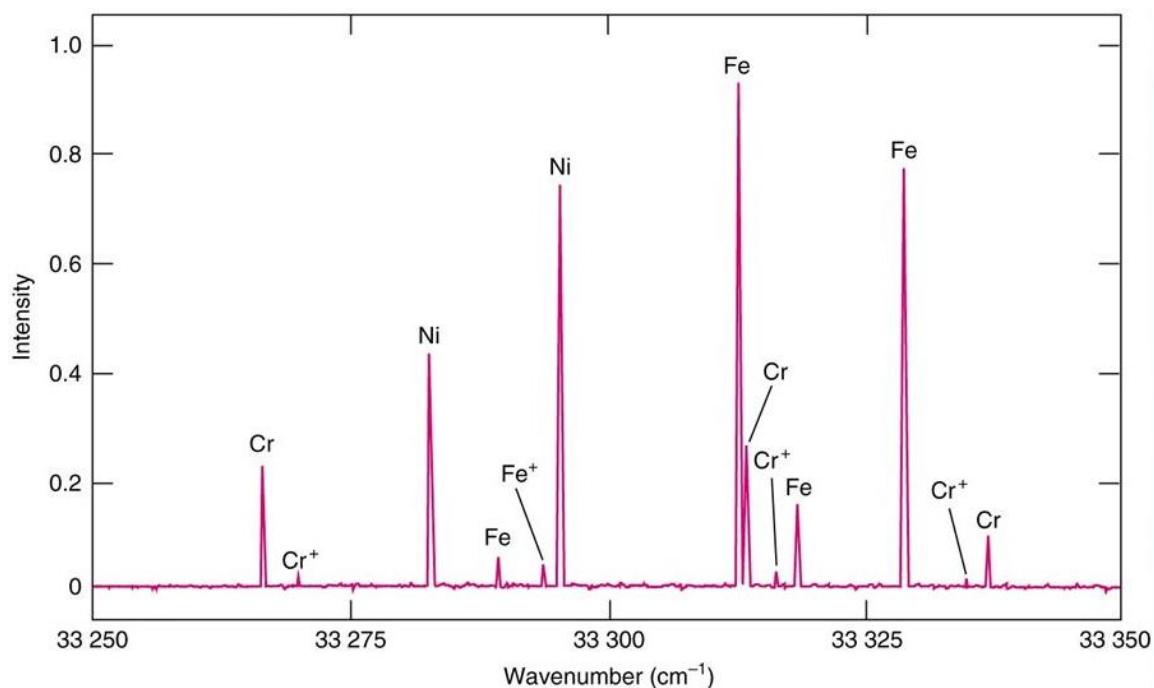
$$\text{pK}_{a_1} = 2,35$$

$$\text{pK}_{a_2} = 9,78$$


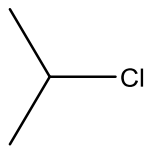
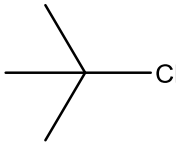
A técnica de absorção atômica consiste na determinação da radiação absorvida por uma amostra que, normalmente, é nebulizada e levada para um queimador, onde uma chama é capaz de atomizar os componentes dessa amostra. Uma das principais vantagens da técnica é a utilização de lâmpadas específicas para cada elemento a ser determinado, o que permite, em conjunto com a ótica do instrumento, selecionar linhas específicas para serem utilizadas de acordo com cada tipo de amostra e matriz a ser analisada.

Um instrumento operando com uma lâmpada multielementar, cujo espectro de emissão é apresentado abaixo, deve ser utilizado para a determinação de quantidades traço de Fe em uma matriz rica em Ni e Cr.

Identifique, pelo número de onda, qual linha de emissão deve ser utilizada para a determinação de Fe nas condições descritas, de forma a obter a maior sensibilidade possível. Explique sua escolha.

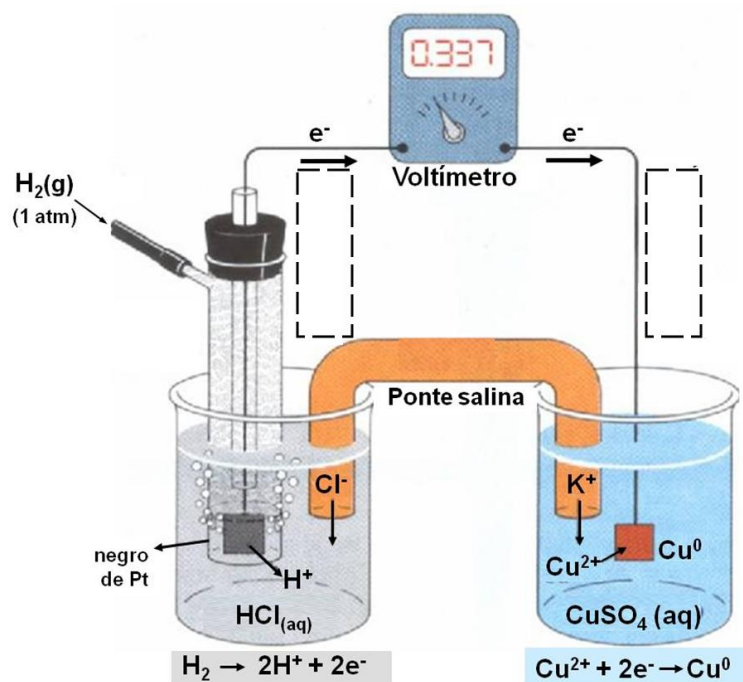
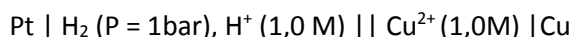


A tabela a seguir mostra os valores de constantes de velocidade relativas para a solvólise de cloretos de alquila em uma mistura de etanol e água (1:1 em termos de mols), a 45°C.

Solvólise	Composto	Constante de velocidade relativa
i)	 1-cloropropano	1
ii)	 2-cloropropano	1,7
iii)	 2-cloro-2-metilpropano	$3,0 \times 10^4$

- Escreva as equações balanceadas das reações de solvólise dos compostos citados.
- Explique as diferenças de reatividade observadas para os três compostos (solvólises i, ii e iii) com base nos mecanismos dessas reações.

Considere a pilha:



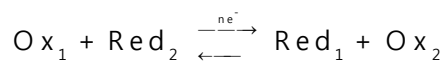
- a) Use os espaços vazios ao lado dos eletrodos para **identificar o anodo, o catodo e suas respectivas polaridades**.
- b) Suponha agora que à semicélula da direita, contendo 100,0 mL de solução de cobre 1,0 mol/L, sejam adicionados 50,00 mL de $\text{NH}_4(\text{OH})$ 8,4 mol/L. Após a formação do complexo, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, a concentração de Cu^{2+} em equilíbrio é $9,98 \times 10^{-11}$ mol/L. **Calcule o novo potencial lido no voltímetro**.

Dados:

$$F = 96.500 \text{ C mol}^{-1}; R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 25^\circ\text{C}; 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

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



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}_1} a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2} a_{\text{ox}_1}}$$

9

NÃO ESCREVA AQUI

Qual propriedade de sólidos está sendo descrita na figura abaixo? Explique.

