

EXAME DE INGRESSO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

10 de dezembro de 2019

NOME COMPLETO

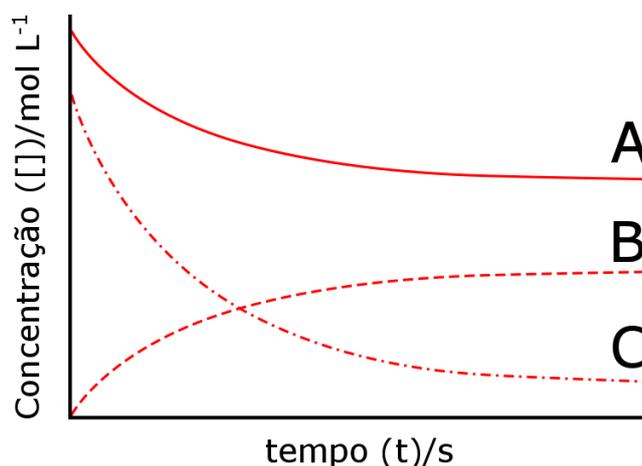
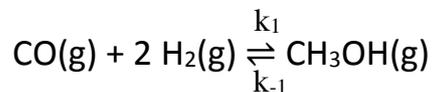
INSTRUÇÕES

- **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

Considere que a reação a seguir pode ser representada como um equilíbrio constituído por reações elementares. Essa reação foi acompanhada experimentalmente e a variação da concentração das espécies, em função do tempo, é a representada pelo gráfico a seguir:



Complete o quadro a seguir, identificando qual espécie se relaciona com cada curva (A, B e C) anotando o nome da espécie ao lado das respectivas letras. Escreva a expressão para $\frac{d[\text{CO}]}{dt}$, $\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$ e $\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt}$ em função das constantes de velocidade e as concentrações das espécies.

A	
B	
C	
$\frac{d[\text{CO}]}{dt} =$	
$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} =$	
$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} =$	

2

NÃO ESCREVA AQUI

Os momentos de dipolo para o CH_3Cl e o CH_3I são, respectivamente, 1,87 D e 1,62 D. Essas substâncias apresentam as seguintes temperaturas de ebulição: 249 K (CH_3Cl) e 316 K (CH_3I). Qual das substâncias experimentará as maiores interações dipolo-dipolo, e qual experimentará as maiores interações de London? Explique.

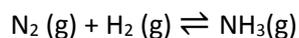
Dados: massas atômicas (g/mol): H = 1; C = 12; Cl = 35,5; I = 127.

3**NÃO ESCREVA AQUI**

Na tabela a seguir estão listados os potenciais de ionização, em fase gasosa, de algumas moléculas diatômicas do segundo período da tabela periódica. Explique as tendências observadas de acordo com a teoria do orbital molecular.

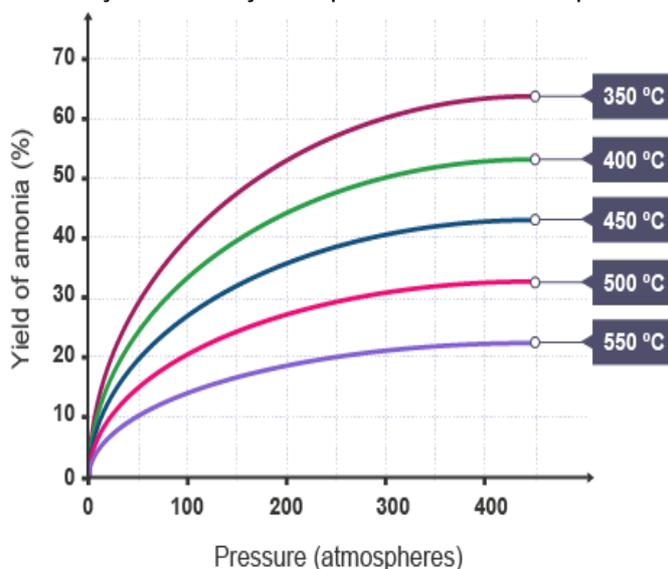
Molécula	Potencial de Ionização (eV)
Li ₂	5,11
C ₂	11,40
N ₂	15,58
O ₂	12,07
F ₂	15,90

A reação a seguir descreve o processo de Haber-Bosch para a síntese de amônia:



A relação entre as constantes de equilíbrio e as respectivas temperaturas é apresentada na tabela abaixo. Na figura temos a dependência dos rendimentos em função da variação da pressão a várias temperaturas.

T(°C)	K _p
300	4.34×10^{-3}
400	1.64×10^{-4}
450	4.51×10^{-5}
500	1.45×10^{-5}
550	5.38×10^{-6}
600	2.25×10^{-6}



A partir destas informações:

a) Determine os valores de ΔH° e ΔS° para o processo de Haber-Bosch descrito. Observação: Não é necessário usar todas as informações para uma boa estimativa das grandezas termodinâmicas. Três pontos são suficientes.

b) Explique o impacto da temperatura e da pressão na constante de equilíbrio da referida reação.

Dados: $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 62,36 \text{ L.mmHg.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

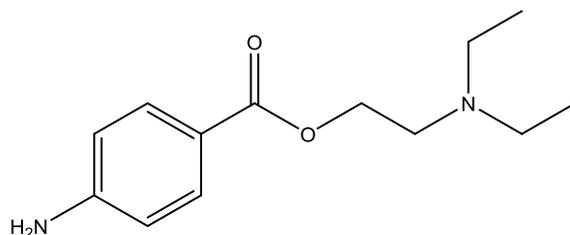
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

5

NÃO ESCREVA AQUI

A procaína é usada por dentistas como analgésico, sendo uma base fraca com $pK_b = 5,05$. A estrutura é mostrada abaixo e a massa molar é de $236,31 \text{ g mol}^{-1}$.

- Qual é o pH de uma solução aquosa de procaína $5,0 \text{ mg ml}^{-1}$?
- Qual é a razão entre as concentrações das formas ácida e básica do analgésico em uma amostra de sangue cujo pH é $7,40$? Desconsidere qualquer possível interação paralela com outras frações do sangue.

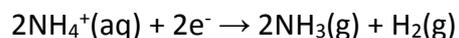


6

NÃO ESCREVA AQUI

A pilha comum (usada em lanternas, brinquedos, controles remotos, etc), ou pilha seca, é composta por um invólucro de Zn que funciona como anodo. O catodo tem um bastão de grafite no centro. Embora seja denominada de pilha seca, ela contém uma pasta úmida composta por NH_4Cl , ZnCl_2 e MnO_2 .

A reação que ocorre no catodo é:



- a) Escreva a semi-reação balanceada que ocorre no anodo e indique a polaridade do anodo e catodo. O que pode acontecer nesta pilha caso os gases produzidos não sejam retirados do sistema? Como evitar esta situação?
- b) Por que a pilha contém uma pasta úmida?

Considere as reações a seguir em sua(s) resposta(s):



7

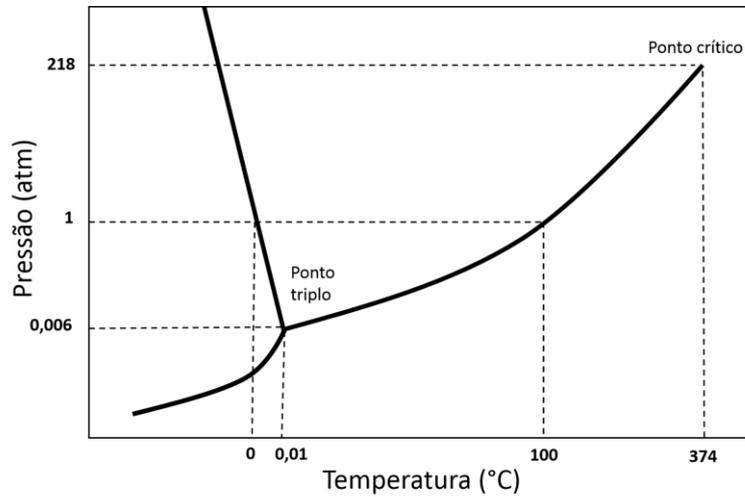
NÃO ESCREVA AQUI

Qual é o produto esperado na reação de propeno com ácido bromídrico (nome e fórmula estrutural)? Explique sua resposta mostrando o mecanismo completo, com as fórmulas estruturais de reagentes e produtos em cada etapa.

8

NÃO ESCREVA AQUI

Considerando o diagrama de fases da água:



Baseando-se em seus conhecimentos de termodinâmica e nos dados do diagrama de fases da água apresentado, responda: Se você deseja preparar uma xícara de chá realmente quente, você preferiria morar em uma cidade situada em altitude elevada ou em uma cidade ao nível do mar? Por quê?

O espectro de absorção do composto $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ em solução aquosa é exibido na figura a seguir. Quatro bandas foram observadas (a-d). Atribua cada uma das bandas a uma das transições listadas abaixo e responda, justificando, se a concentração utilizada no experimento está na faixa de linearidade entre concentração e absorbância. Considere ΔS como a variação do momento angular de spin total.

Transições possíveis: d-d com $\Delta S=0$ / d-d com $\Delta S \neq 0$ / transferência de carga ligante-metal.

