

PROVA ESCRITA de seleção para ingresso no Mestrado em Química Aplicada
 1º. Processo Seletivo 2013 – 05/02/2013

QUESTÕES:

01. (Química Analítica) Alguns experimentos exigem meio tamponado para serem realizados, sendo o sistema ácido acético/acetato de sódio um dos mais empregados. Sobre esse assunto, considerando a Equação de Henderson-Hasselbalch, responda as questões a seguir:

$$pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

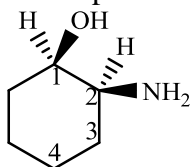
- (a) Equacione o equilíbrio desse sistema em meio aquoso, indicando os pares conjugados.
 (b) Qual a razão entre as concentrações do ácido acético e do acetato de sódio necessária para preparar um tampão com pH 5,60?

Dado: $K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,75 \times 10^{-5}$

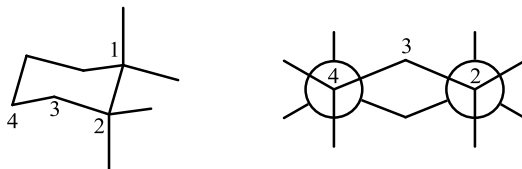
02. (Química Analítica) Uma solução $7,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de permanganato de potássio apresenta uma transmitância de 44,1% quando medida no comprimento de 525 nm, em uma célula com caminho óptico de 2,10 cm. Calcule a absorvância dessa solução e a absorvidade molar do KMnO_4 .

03. (Química Analítica) Em estudos eletroanalíticos como a potenciometria, o potencial determinado para uma solução em estudo não é absoluto, mas relativo. Esta medida de potencial é obtida em função de um eletrodo com potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo, denominado eletrodo de referência. Sobre esse assunto, indique quais são os principais tipos de eletrodos de referência empregados, e descreva-os de forma sucinta.

04. (Química Orgânica) Considere o seguinte composto:



- (a) Demonstre a posição dos substituintes do derivado cicloexânico na conformação cadeira e na projeção de Newman:



- (b) Identifique a estrutura como *cis* ou *trans*.
 (c) Realize a interconversão da cadeira e desenhe a outra conformação.
 (d) Indique os carbonos quirais e faça a atribuição da configuração *R/S*.

05. (Química Orgânica) Um composto tem a fórmula molecular de $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$. O espectro de RMN^1H consiste apenas em: tripleto (δ 0,90 ppm) e quarteto (δ 2,4 ppm). Qual é a estrutura do composto?

06. (Química Orgânica) Quando o 2-metil-2-buteno é submetido à reação de adição de água catalisada por ácido forma-se um produto majoritário. Forneça a estrutura desse produto e o respectivo mecanismo de formação.

07. (Físico-Química) Deduza a relação entre Massa Molar (**M**) e a razão ρ/p (onde ρ é a densidade e p a pressão) para um gás ideal. Verifique graficamente o resultado obtido com os dados da tabela abaixo referentes ao éter dimetílico, a 25 °C, mostrando que o comportamento de gás ideal ocorre nas pressões baixas. Estime a massa molar do gás.

p (Torr)	91,74	188,98	227,3	452,8	639,3	760,0
ρ/p (g L ⁻¹ Torr ⁻¹)	2,45x10 ⁻³	2,41x10 ⁻³	2,39x10 ⁻³	2,34x10 ⁻³	2,29x10 ⁻³	2,28x10 ⁻³

Dados:

$$PV = nRT$$

$$R = 62,3637 \text{ L Torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$[P + (a/\bar{V})] \cdot (\bar{V} - b) = RT$$

$$\text{Onde: } \bar{V} = V/n$$

Mínimos Quadrados (ajuste de uma curva linear)

$$y = a + b \cdot x \text{ (equação da reta)}$$

$$A = \frac{\sum(x^2) - (\sum x)^2}{n}$$

$$B = \frac{\sum(xy) - (\sum x) \cdot (\sum y)}{n}$$

$$C = \frac{\sum(y^2) - (\sum y)^2}{n}$$

$$a = \frac{B}{A}$$

$$b = \frac{\bar{y} - a \cdot \bar{x}}$$

$$r = (B^2/AC)^{1/2}$$

08. (Físico-Química) A reação de decomposição da amônia gasosa foi realizada em um recipiente fechado:



A tabela abaixo indica a variação na concentração de reagente em função do tempo.

$[\text{NH}_3]$ (mol L ⁻¹)	8,0	6,0	4,0	2,0
tempo (h)	0,1	1,0	2,0	3,0

Estime a ordem da reação. Calcule a constante de velocidade para este processo e a concentração inicial de amônia. Calcule o tempo de meia vida para esta reação.

Dados:

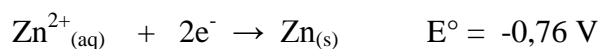
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

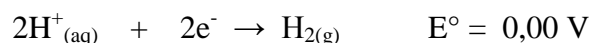
09. (Físico-Química) Em uma célula galvânica formada por zinco e hidrogênio, temos que o potencial medido é de 0,65 V na temperatura de 25 °C. Sabendo que o $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ está nas condições padrão (concentração de 1,0 mol L⁻¹) e que o $\text{H}_{2(g)}$ tem pressão de 1,0 bar, determine o pH da solução.

Dados:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



onde:



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

$$F = \text{constante de Faraday} = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln X = 2,303 \log X$$

$$Q = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

10. (Química Inorgânica) A maioria dos haletos iônicos contém o íon metálico nos estados de oxidação + I, + II e + III. No caso de metais com valência variável, aqueles com estados de oxidação mais elevados serão covalentes e os mais baixos serão iônicos. A cerca das diferenças apresentadas pelos fluoretos moleculares e iônicos, responda as questões abaixo:

(a) Explique a variação dos pontos de ebulição (em °C) dos fluoretos dos elementos do terceiro período:

NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
988	1266	1291	-90	-94	-50

(b) Desenhe as estruturas de Lewis, as fórmulas estruturais (com a geometria) e dê a hibridização ao redor do átomo central dos fluoretos moleculares.

11. (Química Inorgânica) Considerando-se os seguintes complexos e os respectivos comprimentos de onda da luz absorvida: [Co(CN)₆]³⁻ (λ_{\max} =295 nm), [Co(NH₃)₆]³⁺ (λ_{\max} = 435 nm), [Co(H₂O)₆]³⁺ (λ_{\max} = 540 nm), responda:

(a) Determine o número de oxidação das espécies metálicas para os diferentes complexos.

(b) Estime o desdobramento do campo ligante para os complexos acima, considerando-se que o λ_{\max} é o comprimento de onda da luz mais intensamente absorvida.

(c) Arranje os ligantes em ordem crescente de força de campo ligante.

Dado: Cobalto ($Z = 27$)

12. (Química Inorgânica) Nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre existem como N₂, P₄ tetraédrico, O₂ e moléculas cíclicas de S₈. Racionalize as diferenças entre as moléculas em termos das habilidades dos átomos de formar diferentes tipos de ligações e de estruturas.