

PROVA PARA INGRESSO NO MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Química

11/12/2015

NOME _____

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 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.

Existem 11 cotas de bolsas disponíveis (08 CAPES e 03 CNPQ).

BOA PROVA!

Nome: _____

Química Geral

1. O processo conhecido como Haber-Bosch refere-se à reação de nitrogênio do ar e hidrogênio (derivado principalmente do gás natural) para formação de amônia. A reação ocorre em elevadas temperaturas e pressão, na presença de catalisador. A cada ciclo no reator somente 15% do nitrogênio e hidrogênio são convertidos em amônia. No entanto, os gases que não reagiram são reintroduzidos no ciclo, chegando a uma conversão de cerca de 98%. Neste exercício vamos considerar 100% para facilitar.

Calcule o volume de ar necessário para a produção de 1 L de uma solução contendo 28% (m/m) de amônia em água, que é um reagente comumente utilizado em laboratório didático. A densidade dessa solução é de 0,90 g/mL ($T=25^{\circ}\text{C}$), considere a concentração de nitrogênio no ar de 78% numa pressão atmosférica de 1 atm a 25°C . Considere que os gases em questão têm comportamento de um gás ideal. ($R= 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $N=14$; $H=1$)

Além dos cálculos, inclua uma resposta na forma dissertativa.

Nome: _____

Química Geral

2. Encontre a variação de entropia para fusão de 5 g de gelo (calor de fusão 79.7 cal/g) em zero graus Celsius e 1 atm.

Nome: _____

Química Geral

3. Diclorodifluorometano, CCl_2F_2 , um dos clorofluorocarbono refrigerantes responsável pela destruição de parte da camada de ozônio da terra, tem $P_{\text{vap}} = 40,0$ mm Hg a $-81,6$ °C e $P_{\text{vap}} = 400$ mm Hg a $-44,0$ °C. Qual é o ponto de ebulição normal do CCl_2F_2 (em °C)?

Dado: $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 0 \text{ K} = -273,15$ °C

Nome: _____

Química Geral

4- Embora a molécula de H_2S seja análoga à molécula de água, o ângulo de ligação formado entre seus três átomos é de $92,5^\circ$. Já na molécula de hexafluoreto de enxofre, o enxofre faz seis ligações químicas, apesar de apresentar seis elétrons de valência.

- a) Informe o número de oxidação do átomo de enxofre nos dois compostos mencionados no enunciado.
- b) Faça a distribuição eletrônica do enxofre e, em seguida, represente a configuração de sua camada de valência no estado fundamental (represente os orbitais na forma de quadradinhos)
- c) Com base no desenho do item b, explique a ligação química que ocorre na molécula de H_2S e sua geometria.
- d) Com base na Teoria de ligação de valência (TLV), explique a formação da ligação química na molécula de hexafluoreto de enxofre e sua geometria

DADO: número atômica do enxofre = 16

Nome: _____

Química Analítica:

5. Um volume de 0,5 L de uma solução de sulfato de ferro (III) $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi misturado com 0,5 L de nitrato de chumbo (II) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Desconsidere os processos de hidrólise para responder.

- a) Comprove se nas condições acima haverá ou não a precipitação de sulfato de chumbo.
- b) Em havendo precipitação quantitativa, calcule a massa de sulfato de chumbo formada.

Dados

Massa molar: sulfato de ferro (III) = 399,87; nitrato de chumbo (II) = 331,2 ; sulfato de chumbo = 303,26. K_{ps} sulfato de chumbo = $1,82 \times 10^{-8}$.

Nome: _____

Química Analítica:

6- Foi preparada a seguinte solução: em um balão volumétrico de 1 L foi introduzida uma certa massa de KH_2PO_4 para atingir a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O sal foi dissolvido com cerca de 300 mL de água desionizada, e em seguida foi adicionado 3,0 g de NaOH, completando-se o volume para 1 L. As constantes ácidas do ácido fosfórico são: $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 2,0 \times 10^{-13}$. As massas atômicas que talvez você precise são: Na=23; O=16; H=1.

Calcule o pH da solução resultante e discuta se se trata de uma solução tampão.

Nome: _____

Bioquímica

7. Um grande número de proteínas em nosso organismo são ricas em pontes dissulfeto e suas propriedades mecânicas, como por exemplo a resistência, são correlacionadas com o grau de ligações dissulfeto. Assim, responda qual a base molecular para a correlação entre ligações dissulfeto e propriedades mecânicas das proteínas?

Nome: _____

Bioquímica

8. Hemoglobina é uma metalo-proteína globular com grupos prostéticos (heme e ferro), capazes de interagir com o oxigênio, assim como a mioglobina. Entretanto, enquanto a mioglobina é uma proteína monomérica, a hemoglobina é multimérica, composta de duas cadeias alfas e duas cadeias betas. No organismo, a mioglobina é encontrada apenas no músculo, enquanto a hemoglobina está presente nos eritrócitos. Explique a importância da presença de múltiplas cadeias polipeptídicas na hemoglobina? Por que a diferença estrutural entre a mioglobina e a hemoglobina afeta suas funções no organismo?

Nome: _____

Físico- Química

9) Como pode ser expressa a dependência da constante de equilíbrio de uma reação ou de um processo de adsorção/desorção de moléculas de uma superfície com a temperatura?

Nome: _____

Físico- Química

10) Considere uma célula eletroquímica cuja reação total é dada por:

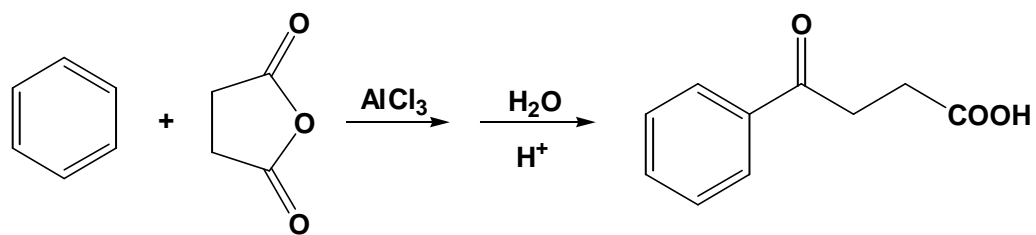


Como a força eletromotriz desta célula pode ser expressa em termos dos potenciais químicos e coeficientes estequiométricos das substâncias envolvidas?

Nome: _____

Química Orgânica

11. Escreva o mecanismo para a reação a seguir:



Nome: _____

Química Orgânica

12. Qual é a estereoquímica do produto resultante da reação de adição de bromo ao 1-metilciclo-hexeno? O produto formado é opticamente ativo? Justifique adequadamente a sua resposta.

Nome: _____

Química Inorgânica

13. O Níquel, metal do terceiro período de transição de número atômico $Z = 28$, é extremamente versátil, pois seus complexos de coordenação podem assumir diferentes geometrias dependendo de fatores estéricos, eletrônicos e/ou configuracionais. Considerando seus conhecimentos de Teoria de Campo Cristalino (Ligante) e os íons complexos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$; $[\text{Ni}(\text{F})_6]^{-4}$ e $[\text{Ni}(\text{I})_4]^{-2}$, responda:

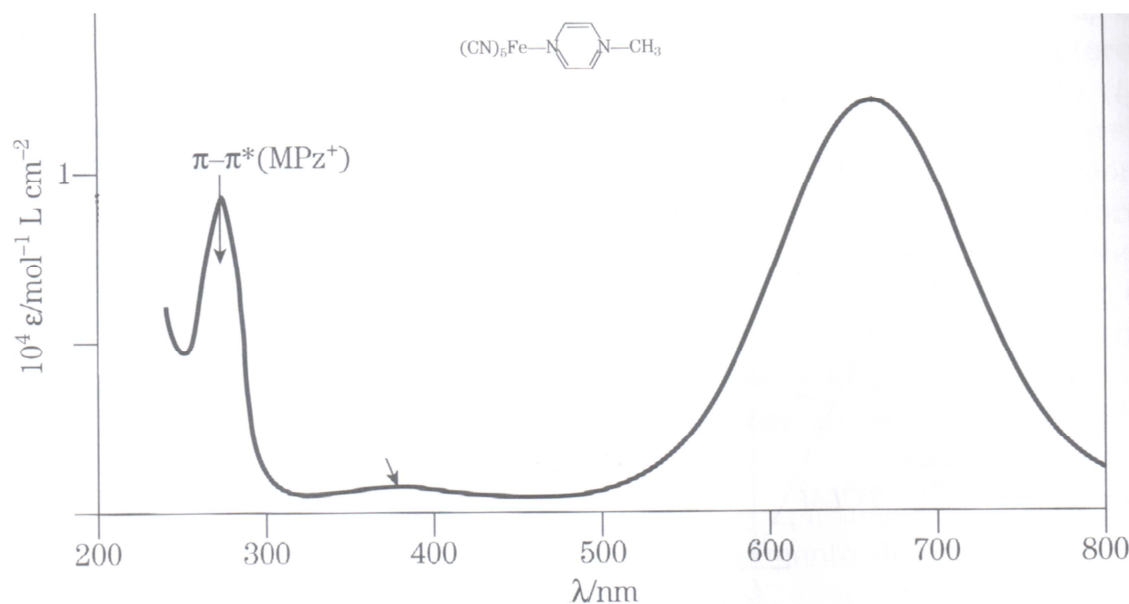
- Qual a geometria adotada por cada um dos íons acima?
- Desenhe os diagramas de desdobramento de campo cristalino para cada uma das geometrias acima
- Calcule as energias de estabilização para cada diagrama quando for o caso;
- A partir das informações fornecidas nos itens (b) e (c) e em efeitos estéricos (se for o caso), justifique sua resposta do item (a)
- Classifique os três íons complexos como paramagnéticos ou diamagnéticos, justificando sua resposta.

DADO: SÉRIE ESPECTROQUÍMICA: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{PPH}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$.

Nome: _____

Química Inorgânica

14. Considere a figura abaixo:



A figura mostra o espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{MPz})]^{2-}$ (MPz = metilpirazina), o qual apresenta duas bandas de absorção, uma muito intensa na região de 650nm e outra de baixa intensidade na região de 380nm.

Atribua as duas transições eletrônicas, justificando a atribuição e a diferença de intensidade entre as bandas observadas.

Nome: _____

Biotecnologia

15. A partir de uma biblioteca de cDNA você isolou um cDNA completo que codifica para uma proteína que é um potente estimulador do sistema imunológico. Você agora deseja clonar este cDNA em um vetor de expressão para produzir grande quantidade desta proteína em *E. coli*. O cDNA possui nas suas extremidades sítios para enzima *Bam*HI e você planeja cloná-lo no sítio de *Bam*HI do vetor de expressão. Esta é sua primeira vez com experimentos de clonagem e você decide seguir cuidadosamente as instruções do manual de clonagem, que recomenda que o vetor digerido deva ser tratado com fosfatase alcalina para remover o fosfato da extremidade 5'.

- a) Por que deve ser feito o tratamento com fosfatase alcalina?
- b) Como você analisaria se a clonagem foi bem sucedida?

Nome: _____

Biotecnologia

16. O que torna a Taq DNA polimerase adequada ao uso na reação da polimerase em cadeia (PCR), que é diferente das outras DNA polimerases, e porque ela é preferida?