

PROVA PARA INGRESSO NO MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Química

06/06/2014

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).

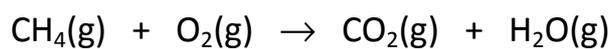
Existem 04 cotas de bolsas disponíveis (02 CAPES e 02 CNPQ).

BOA PROVA!

Nome: _____

Química Geral

1. Estimar a variação de entalpia (ΔH) para a reação representada pela equação química não balanceada a seguir:



Dados: Entalpias médias de ligação (kJ/mol): C-H: 413; C-C: 348; O₂: 465; C=O: 799; O-H: 463

Nome: _____

Química Geral

2. Na determinação gravimétrica de fósforo, uma solução aquosa do íon dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- , é tratada com uma mistura de íons de amônio e magnésio para precipitar fosfato de amônio e magnésio, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este é aquecido, decompondo-se em pirofosfato de magnésio $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que é pesado. Uma solução de H_2PO_4^- forneceu 1,054 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($222,5 \text{ g mol}^{-1}$). Qual a massa de NaH_2PO_4 ($119,9 \text{ g mol}^{-1}$) originalmente presente?

Nome: _____

Química Geral

3. A cinética da reação ilustrada pela equação abaixo foi estudada em diferentes condições experimentais a 540K. Os dados da velocidade inicial da reação para cada condição testada estão reunidos na tabela. Considerando os dados, determine a ordem da reação em relação a cada reagente, escreva a lei de velocidade para a reação e calcule a constante de velocidade k (não se esqueça de indicar a unidade de k).

$$\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$$

Concentração inicial (molL^{-1})		Velocidade inicial (v_0) ($\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}$)
$[\text{CO}]_0$	$[\text{NO}_2]_0$	v_0
$5,0 \times 10^{-4}$	$0,35 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-8}$
$5,0 \times 10^{-4}$	$0,70 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-8}$
$5,0 \times 10^{-4}$	$0,18 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-8}$
$1,0 \times 10^{-3}$	$0,35 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-8}$
$1,5 \times 10^{-3}$	$0,35 \times 10^{-4}$	$10,2 \times 10^{-8}$

Nome: _____

Química Geral

4- Desenhe a estrutura eletrônica e determine a geometria molecular das fórmulas abaixo:



Nome: _____

Química Analítica:

5. Supõe-se que uma amostra contenha Cr(III). Uma fração de 25,00 mL dessa amostra é combinada com 10 mL de uma solução $0,0875 \text{ mol L}^{-1}$ que contém o agente precipitante CDTA. Esta mistura é aquecida à ebulição por vários minutos para permitir a complexação do CDTA com a espécie de Cr(III). A mistura é resfriada e o excesso de CDTA é medido por titulação com Bi^{3+} de $0,0258 \text{ mol L}^{-1}$, exigindo que 4,2 mL atinjam o ponto final. Qual era a concentração original da espécie de Cr(III) na amostra?

CDTA: ácido 1,2-diaminociclohexano tetracético

Nome: _____

Química Analítica:

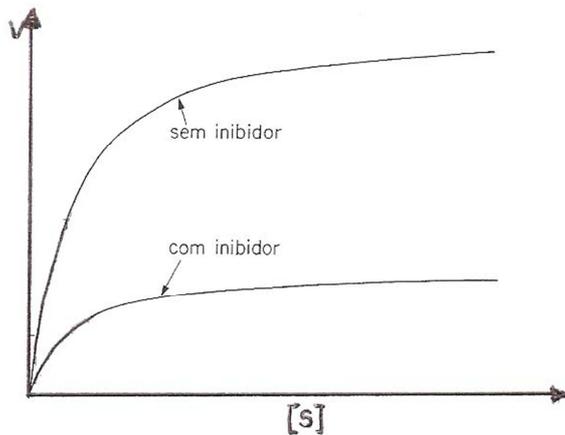
6- Uma amostra de 0,8040 g de uma liga de ferro é dissolvida em ácido. O ferro é reduzido a Fe^{2+} e titulado com 47,22 mL de uma solução de KMnO_4 ($0,02242 \text{ mol L}^{-1}$). Calcular o resultado dessa análise em termos de (a) % de Fe ($55,847 \text{ g mol}^{-1}$) e (b) % de Fe_3O_4 ($231,54 \text{ g mol}^{-1}$).

Nome: _____

Bioquímica

7. Sobre enzimas, responda:

Dado o gráfico de velocidade inicial vs concentração de substrato em uma reação enzimática, responda:



- A) Qual o mecanismo de inibição que ocorreu durante os experimentos de cinética enzimática e aponte no gráfico o que te indicou a resposta? Explique esse mecanismo.
- B) Faça a representação gráfica do duplo recíproco que confirme sua resposta, mostrando, nesse gráfico, a constante que indica afinidade pelo substrato e a velocidade máxima.

Nome: _____

Bioquímica

8. Sobre estrutura de proteínas, responda:

- A) Mostre a estrutura de um tripeptídeo (represente as cadeias laterais com R), aponte as ligações peptídicas e explique por que elas não são consideradas ligações covalentes comuns.
- B) Descreva a estrutura alfa-hélice das proteínas.

Nome: _____

Físico- Química

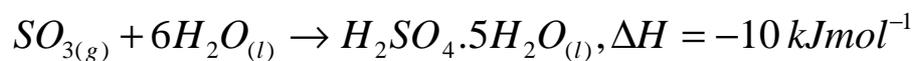
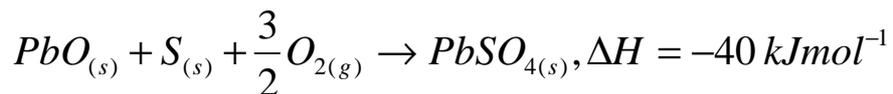
9) Para um gás ideal, simplifique a expressão: $\frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T}$, sabendo que:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Nome: _____

Físico- Química

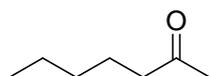
10) Qual o calor de reação para: $S_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$, sabendo que:



Nome: _____

Química Orgânica

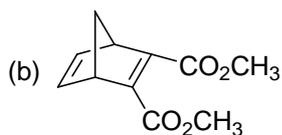
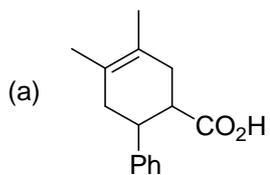
11. A cetona representada a seguir é um dos compostos responsáveis pelo perfume do cravo. Mostre como ela pode ser preparada a partir do 1-bromopentano.



Nome: _____

Química Orgânica

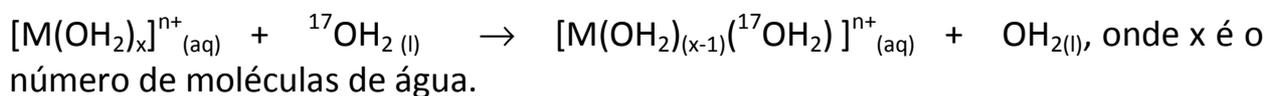
12. Mostre a estrutura dos reagentes a serem utilizados para a obtenção dos compostos a seguir por meio de reações de Diels-Alder.



Nome: _____

Química Inorgânica

13. A velocidade de troca de água de cátions metálicos do tipo $[M(OH_2)_x]^{n+}$ pela água do solvente pode ser estudada com água isotopicamente marcada ($^{17}OH_2$) através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear. Esta é uma reação importante. Por exemplo, a troca de água é muito rápida para os íons Na^+ e K^+ (na escala de 10^{-9} segundos a $25^{\circ}C$) e esta propriedade é fundamental para o papel biológico dos dois cátions. De forma simplificada a reação de substituição global pode ser ilustrada genericamente pela equação:



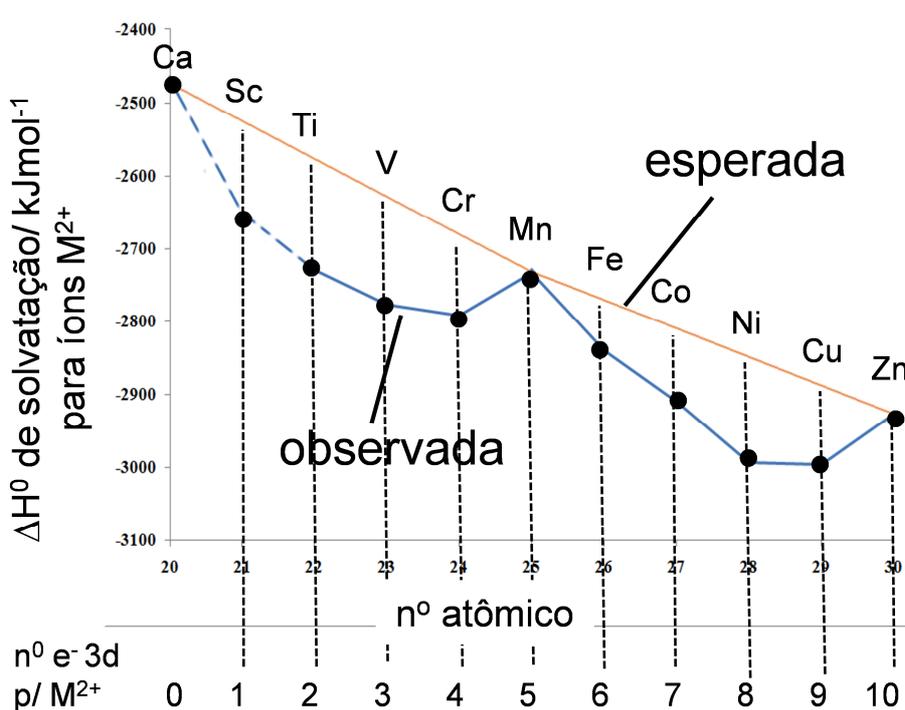
Para as duas séries de cátions solvatados abaixo a troca de água ocorre por mecanismo dissociativo. A tendência de velocidade de troca de ambas séries (mostradas abaixo) pode ser relacionada a relação carga/raio do cátion. Explique a ordem observada para a velocidade de troca de água para as duas séries considerando as informações fornecidas. **Dados:** (Raio iônico em picômetros = $10^{-12}m$): Na^+ (116); Mg^{2+} (86); Al^{3+} (68); Ca^{2+} (114); Sr^{2+} (132).

Série 1: $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$; Série 2: $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

Nome: _____

Química Inorgânica

14. A estabilidade termodinâmica de complexos octaédricos de cátions metálicos do tipo $[M(OH_2)_6]^{2+}$ pode ser mensurada pela variação de entalpia de solvatação do cátion em água (ΔH^0 de solvatação). Para cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, ΔH^0 aumenta (*em valor absoluto*) linearmente com o aumento da relação carga/raio do cátion. Contudo, os valores de ΔH^0 para os cátions dos metais da 1ª série de transição ($Sc^{2+} - Cu^{2+}$) fogem da linearidade esperada pela relação carga/raio (figura abaixo). Explique sucintamente e de forma geral porque a estabilidade termodinâmica dos cátions dos metais de transição é maior do que a esperada pela relação carga/raio. Considere as Teoria de ligação do Campo Cristalino ou do Campo Ligante para responder.



Nome: _____

Biotecnologia

15. A técnica de Reação em Cadeia da Polimerase (PCR), desenvolvida por Kary Mullis em 1983, revolucionou a Biologia Molecular. Descreva a técnica

Nome: _____

Biotecnologia

16. 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 BamHI e você planeja cloná-lo no sítio de BamHI 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?