

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

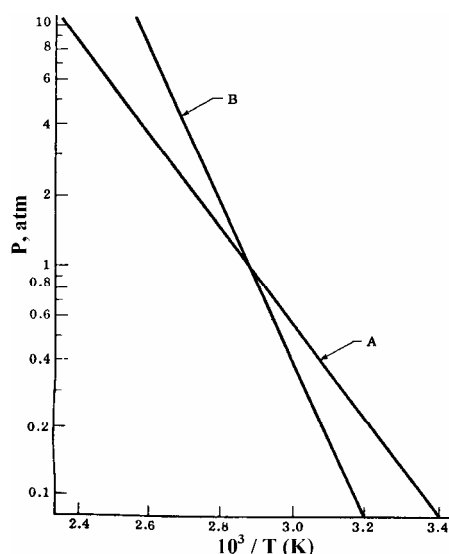
06/02/06 – Físico-Química

01- A mistura de equilíbrio $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ em um balão de 1,00 L, a 600°C , é formada por 0,500 mols de SO_2 , 0,120 mols de O_2 , e 5,00 mols de SO_3 .

- Calcule, na temperatura de trabalho, a constante de equilíbrio (K_c).
- Quantos mols de oxigênio devem ser introduzidos no recipiente a 600°C , para aumentar a concentração do SO_3 até $5,20 \text{ mols.L}^{-1}$?
- Qual o valor da constante de equilíbrio (K_p) e do ΔG° para a mistura inicial de equilíbrio a 600°C . Obs: Considerar os gases ideais. $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

02- Um gráfico semilog da pressão de vapor dos líquidos A e B é mostrado na figura ao lado.

- Calcule ΔH_v para o líquido A.
- Em qual líquido as interações são maiores? Dê uma breve explicação.



3- A conversão de um composto $A \rightarrow B$ é um processo de primeira ordem e requer energia de ativação de 60 kJ mol^{-1} . Uma solução de A a 20% foi aquecida a 25°C e após 20 minutos estava 20% decomposta. Qual o percentual de decomposição de uma solução de A a 30% quando aquecida a 40°C .

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

06/02/06 – Físico-Química

EQUAÇÕES GERAIS

$p\bar{V} = RT$	$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$	$p_i = x_i p$	$z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} p$
$H \equiv U + pV$	$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$	$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$	$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT$
$dU = Tds - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{JT} C_p$	$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$
$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$	$\Delta S_{fase} = \frac{\Delta H_{fase}}{T_{eqil.}}$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ $G \equiv H - TS \equiv A + pV$	
$\mu = \mu^o(T) + RT \ln \frac{p}{p^o}$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T\Delta \bar{V}}$	$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$	
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\mu = \mu_{i(PURO)}(t, P) + RT \ln x_i$	$K_p = K_x p^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v}$	
$\left(\frac{\partial G_{puro}}{\partial \xi}\right)_{equil} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mist}}{\partial \xi}\right)_{eq}$	$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG_{eq}}$	$\Delta A_T = \Delta G_T = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	
$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{G_{eq}''}$	$K_{eq} = \prod \frac{a_{PROD}^v}{a_{REAG}^v}$	$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	
$E = E^o - \frac{0,05914}{n} \log Q$	$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{\mu}$	$k=L.\Theta$	$\lambda_i^o = Fu_i^o$
$\ln \frac{a}{a-x} = kt$	$\Lambda \cong \alpha \Lambda_0$	$\Theta = \frac{kp}{1+kp}$	$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$
$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S_o]}$	$k_1 t = \frac{x_{eq}}{a} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$	$k\tau = \ln 2$	$k\tau = \frac{3}{2a^2}$
$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m}$	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$	$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_o}$	
$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2kt$	$h = \frac{\cos \Theta}{(\rho - \rho_0)} \frac{2\gamma}{gR}$	$A = \frac{kT}{h} \exp n \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = PZ_{AB}$	
$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_{eq})}{x_{eq}}$	$k = A \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right)$	$k\tau = \frac{1}{a}$	$\Delta H^o = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

06/02/06 – Química Analítica

01) Cátions quando em mistura podem ser separados empregando a técnica de precipitação seletiva. O íon Cálcio pode ser separado do íon Bário em solução pela adição de uma solução de íon sulfato. Para uma solução obtida pela mistura de 25,0 mL de Ba^{2+} de concentração 0,0600 mol/L com 25,0 mL de uma solução de Ca^{2+} de concentração 0,100 mol/L pede-se:

- Qual o íon que precipitará primeiro? Qual concentração de sulfato quando este íon começar a precipitar?
- Qual o íon que precipitará por último? Qual concentração de sulfato quando este íon começar a precipitar?
- É possível fazer a precipitação de 99,99% de um dos íons sem iniciar a precipitação do outro íon? Justifique sua resposta.

$$pK_{psBaSO_4} = 9,96$$

$$pK_{psCaSO_4} = 4,62$$

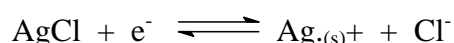
02) Para uma análise do teor de ácido acético em vinagre um analista preparou uma solução padrão de NaOH conforme procedimento abaixo.

Solução padrão de NaOH: Aproximadamente 1,0g de NaOH foi pesado e dissolvido em 250 mL de água destilada. Essa solução foi padronizada empregando o método do ftalato ácido de potássio ($KHC_8H_2O_4$; MM = 204,23). 0,6415g de ftalato monoácido de potássio foram titulados com a solução de NaOH (preparada anteriormente) sendo gasto 32,55 mL empregando fenolftaleína como indicador.

Determinação do ácido acético no vinagre: Uma amostra de vinagre de 50,00 mL (densidade = 1,060 g/mL) foi diluída para 250,0 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída foi titulada com a solução de NaOH preparada anteriormente sendo gastos 34,60 mL. Calcule o teor de ácido acético (CH_3COOH , MM = 60,05) na amostra de vinagre em g/L.

3) a) O eletrodo de segunda classe Ag/AgCl (x mol/L) é muito empregado como eletrodo de referência secundário. Para este eletrodo pede-se:

- Determine o potencial padrão de redução para a equação abaixo:



Dados: $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} \quad E^{\circ} = 0,799 \text{ V}$

$$K_{psAgCl} = 1,0 \times 10^{-10}$$

- Determine o potencial deste eletrodo em uma solução de cloreto de 0,100 mol/L.

b) Desenhe o diagrama esquemático de um espectrofotômetro (feixe simples) de absorção molecular para a região UV-VIS. Explique resumidamente suas partes.

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

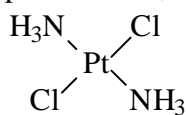
06/02/06 – Química Inorgânica

1 – Desenhe a distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (OM) para o íon NO^- .

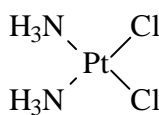
- Qual é a ordem de ligação deste íon?
- O comprimento da ligação no NO^- será maior ou menor que no NO ? Explique.
- Quantos elétrons desemparelhados apresentará o íon?
- O íon será diamagnético ou paramagnético?
- Os elétrons desemparelhados estarão mais concentrados sobre o N ou sobre o O? Explique.

Dados: ${}^8\text{O}$ e ${}^7\text{N}$.

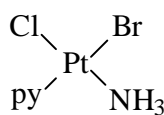
2 – Reações de substituição em complexos quadrado-planares são regidas pelo chamado efeito trans, onde alguns ligantes tornam-se mais lábeis quando em posição trans a outros ligantes específicos. Baseado nesta informação descreva a seqüência de síntese dos seguintes compostos quadrado-planares de Pt^{+2} , tendo como reagente de partida o $[\text{PtCl}_4]^{-2}$, e os reagentes necessários para se chegar ao produto final: NH_3 , Br^- e py (piridina). Um dos produtos não pode ser obtido a partir do reagente de partida dado, diga qual é.



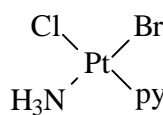
(A)



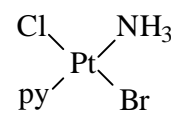
(B)



(C)



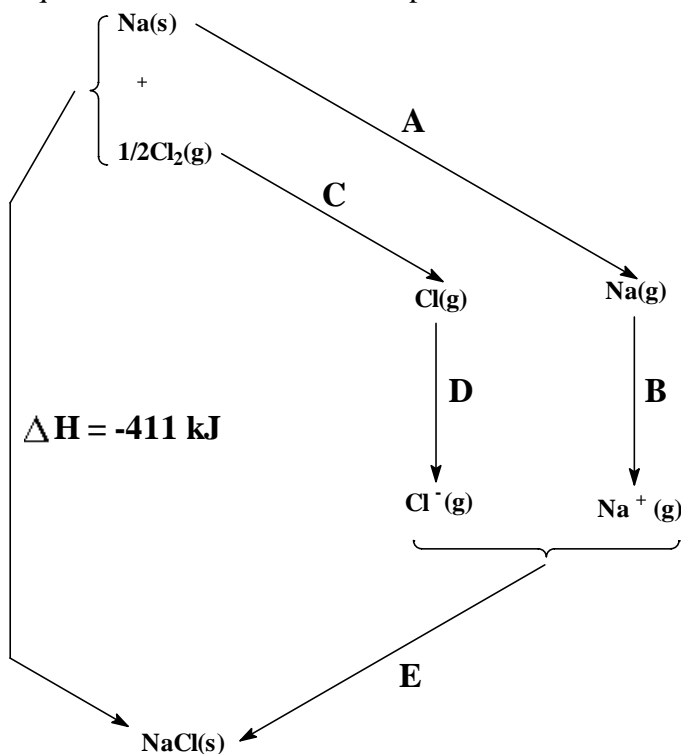
(D)



(E)

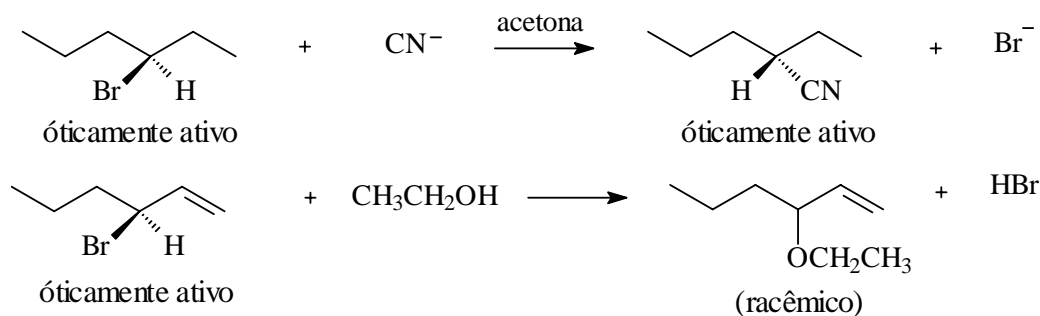
3 – A figura abaixo representa o ciclo de Born-Haber para o NaCl .

- Descreva cada um dos fenômenos físicos ou químicos que ocorrem em cada etapa deste ciclo (A, B, C, D e E).
- Calcule o valor de E. Dados: $A = 108 \text{ kJ}$, $B = 496 \text{ kJ}$, $C = 121 \text{ kJ}$ e $D = -348 \text{ kJ}$.
- Cite os 3 fatores que determinam o valor da etapa E em diferentes substâncias sólidas.



Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química
06/02/06 – Química Orgânica

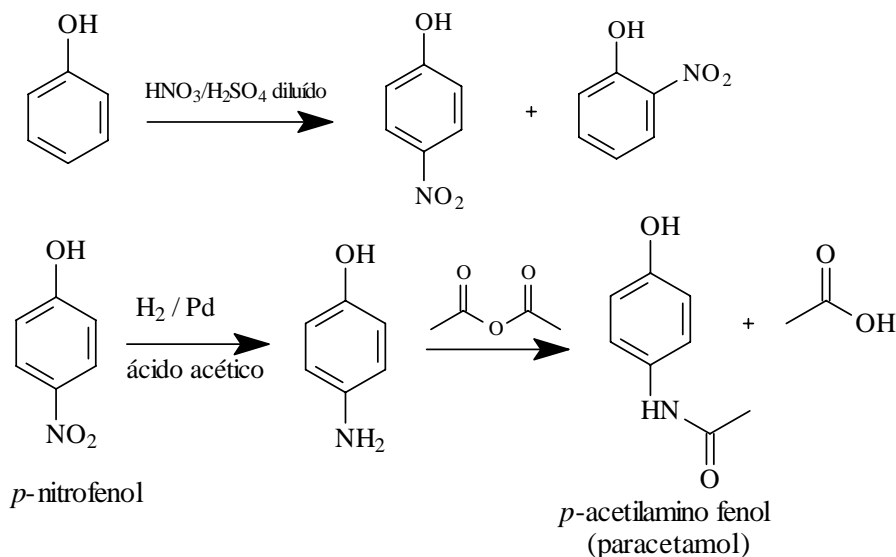
1- Considerando as reações abaixo:



a) Indique a configuração (*R* ou *S*) para os estereocentros das moléculas óticamente ativas, escreva e discuta os mecanismos das reações e a estereoquímica dos produtos formados.

b) Que produto seria formado preferencialmente na segunda reação se, ao invés de etanol, fosse utilizado como reagente uma solução de etóxido de sódio? Discuta seu raciocínio.

2) O paracetamol (*p*-acetilamino fenol) é um medicamento amplamente utilizado como analgésico e pode ser preparado, a partir do fenol, pela rota sintética mostrada abaixo.

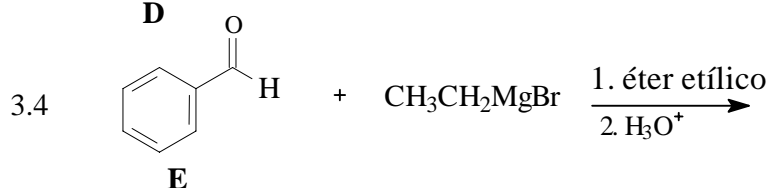
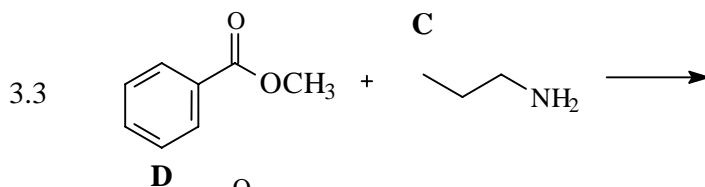
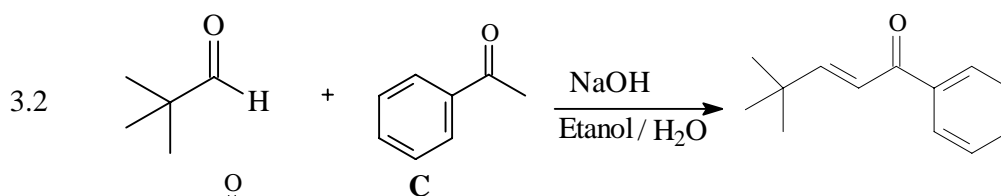
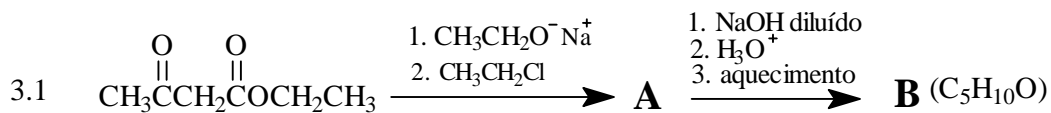


a) Explique a orientação dos produtos formados na reação de nitração do fenol e mostre o mecanismo para a formação do *p*-nitrofenol.

b) Discuta comparativamente a acidez relativa do fenol, *p*-nitrofenol e *p*-aminofenol.

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química
06/02/06 – Química Orgânica

3- Dadas as reações abaixo:



- Discuta a seqüência sintética dada no item 3.1 e escreva as estruturas de **A** e **B**. O composto **B** possui fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ e dá teste positivo de Iodofórmio quando reage com excesso de I_2 , em meio básico.
- Dê o mecanismo para a reação 3.2 e os principais produtos das reações especificadas nos itens 3.3 e 3.4.
- Compare e discuta a reatividade relativa do grupo carbonila dos compostos **C**, **D** e **E** frente a um nucleófilo.