

**Responda apenas duas (02) questões referentes a área de Físico-Química**

**QUESTÃO 1)** Considere os eletrodos  $\text{Cl}^-/\text{PbCl}_{2(s)}/\text{Pb}_{(s)}$  e  $\text{Pb}^{++}/\text{Pb}_{(s)}$  cujos potenciais padrão são  $-0,268\text{V}$  e  $-0,126\text{V}$ , respectivamente.

(a) Escreva a reação da célula galvânica que pode ser construída com esses dois eletrodos e calcule seu potencial padrão.

(b) Se entre  $20$  e  $60^\circ\text{C}$  o potencial dessa célula ( $E$ , em Volts) é dado por

$E = 0,2340 - 1,2 \times 10^{-3}t + 5 \times 10^{-6}t^2$  onde  $t$  é a temperatura em graus Celsius, calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para a reação da célula a  $30^\circ\text{C}$ . Comente esses resultados.

(c) Calcule o  $K_{ps}$  de  $\text{PbCl}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**QUESTÃO 2)** Considere a reação elementar bimolecular:  $\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$  com energia de ativação de  $15,5 \text{ kJ/mol}$  e constante de velocidade  $0,74 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $15^\circ\text{C}$ . Em áreas poluídas esses gases atingem concentrações próximas de  $3,25 \times 10^{12}$  moléculas/ $\text{cm}^3$  e  $1,20 \times 10^{12}$  moléculas/ $\text{cm}^3$  para  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}$ , respectivamente.

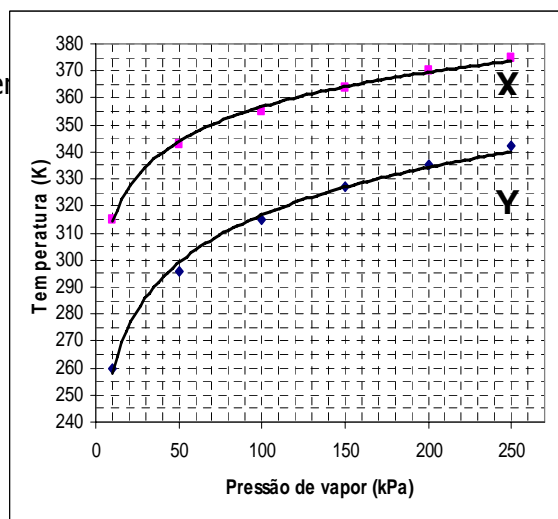
Nessas condições, calcule a velocidade da reação a  $15^\circ\text{C}$  e a  $40^\circ\text{C}$ .

**QUESTÃO 3)** O gráfico ao lado mostra dados de temperatura em função da pressão de vapor para os líquidos X e Y.

(a) Qual é aproximadamente o ponto normal de ebulição de cada líquido puro?

(b) Estime o calor e a entropia de vaporização de cada líquido e comente esses resultados.

(c) Estime a temperatura normal de ebulição de uma mistura 1:1 de X e Y, considerando-a solução ideal.



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$P_t = \sum_i p_i$$

$$p_i = x_i p_i^0$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$y_i = p_i P_i^{-1}$$

$$p_i = k_i x_i$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{dc}{dt} = kc^n$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{\Delta H_v}{T_e} = \Delta S_v$$

$$\Delta S_v \cong 90 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{l,g} \cong 0,04 \text{ atm K}^{-1}$$

$$\Delta H = -nF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT$$

$$F = 96480 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ kPa} = 0,0098692 \text{ atm} = 7,5006 \text{ torr}$$

$$1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

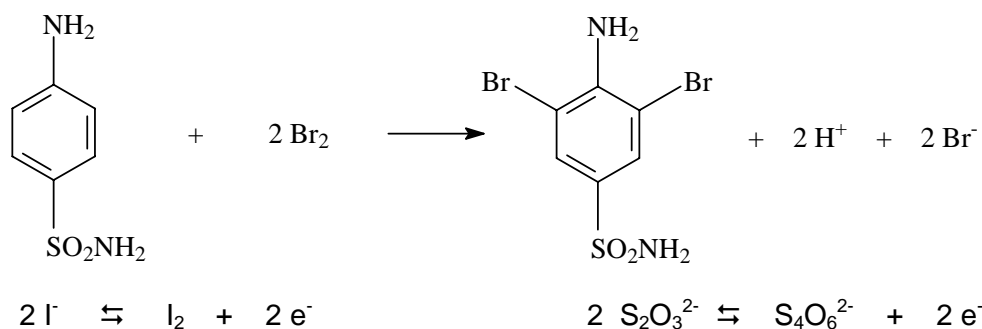
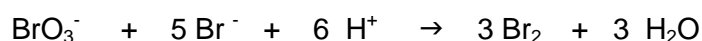
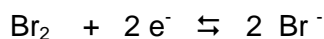
$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

**Responda apenas duas (02) questões referentes a área de Química Analítica**

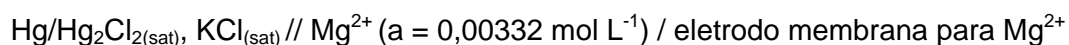
**QUESTÃO 1)** O enxofre contido em oito tabletes de amostra do fármaco captodiamina ( $C_{21}H_{29}NS_2$ ), que atua como sedativo e tranqüilizante, foi convertido a sulfato, determinado gravimetricamente e obteve-se 0,3343 g de sulfato de bário.

- Quais são os requisitos da forma de pesagem dos precipitados?
- Calcular a massa média, em gramas, de captodiamina por tablete.

**QUESTÃO 2)** 0,2981 g de um antibiótico em pó contendo sulfanilamida foi dissolvido em HCl e a solução foi diluída a 100,00 mL. Uma alíquota de 20,00 mL foi transferida para um frasco, seguida pela adição de 25,00 mL de  $KBrO_3$  0,01767 mol  $L^{-1}$ . Cerca de 10 g de KBr foi adicionado para formar  $Br_2$ . Após 10 minutos, foi acrescentado um excesso de KI. O iodo liberado foi titulado com 12,92 mL de solução de  $Na_2S_2O_3$  0,1215 mol  $L^{-1}$ . Calcular a % (m/m) de sulfanilamida presente no antibiótico.

**QUESTÃO 3)**

- As medidas de pH são frequentemente realizadas em laboratórios de química. Esboçar o eletrodo utilizado nestas medidas, mostrando sua constituição e explicar porque é necessária a calibração deste tipo de eletrodo.
- A célula abaixo apresentou um potencial de 0,2714 V em uma medida potenciométrica a 25 °C:



Se a solução de magnésio de atividade conhecida for substituída por outra de atividade desconhecida, qual o pMg desta solução, se o potencial da célula medido foi de 0,1901 V?

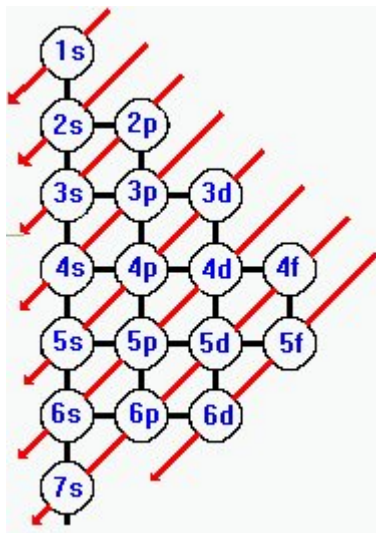
$$\text{Dado: } E^{\circ}_{Hg_2Cl_2(sat)/Hg} = 0,244 \text{ V}$$

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Exame de Seleção – Química Inorgânica 03/02/2009

Responda apenas duas (02) questões referentes a área de Química Inorgânica

**QUESTÃO 1)** Por que a ordem crescente de energia dos subníveis quando os mesmos se encontram vazios (segundo o Diagrama de Linus Pauling, figura abaixo), é diferente daquela observada quando os mesmos se encontram preenchidos?



**QUESTÃO 2)** Sobre a Teoria do Campo Cristalino, explique como ocorre o desdobramento dos orbitais "d" em dois níveis,  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Esboce um desenho mostrando o desdobramento, os níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$ , os níveis correspondentes aos 5 orbitais "d" desdobrados e a energia  $10Dq$  ( $4Dq$  e  $6Dq$ ).

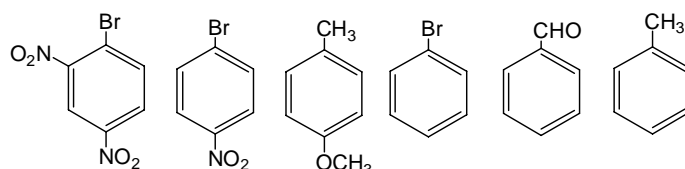
**QUESTÃO 3)** Construa o diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de HF, distribua os elétrons e aponte os orbitais sigma, pi e/ou não-ligantes. Dados: número atômico do flúor = 9 e hidrogênio = 1.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Exame de Seleção – Química Orgânica 03/02/2009

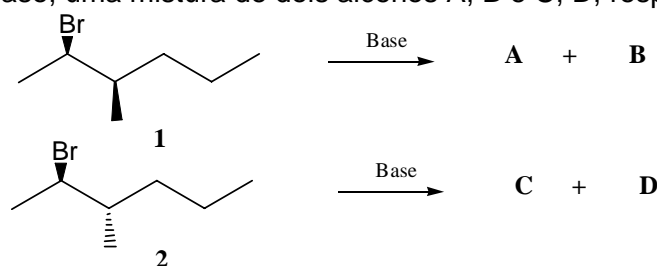
Responda apenas duas (02) questões referentes a área de Química Orgânica

**QUESTÃO 1)** Considere os seguintes compostos aromáticos:



- Organize-os em ordem decrescente de reatividade frente a reação de  $S_{E}Ar$  (Substituição Eletrofílica Aromática).
- Ao lado de cada substituinte indique  $+I$  ou  $-I$ , se ele for ativante ou desativante por efeito Indutivo e/ou  $+R$  ou  $-R$ , se for ativante ou desativante por Ressonância.
- Indique claramente em cada composto as posições nas quais ocorrerá a substituição por um eletrófilo.
- Escreva o mecanismo detalhado da reação de nitração do bromobenzeno

**QUESTÃO 2)** Os estereoisômeros **1** e **2** abaixo reagem com bases como EtONa dando, em cada caso, uma mistura de dois alcenos A, B e C, D, respectivamente:



- Determine a configuração dos haletos de alquila **1** e **2** e a relação estereoisomérica entre eles.
- Desenhe as projeções de Newman ao longo das ligações C2-C3 para a conformação mais favorável para a eliminação, e mostre as estruturas dos produtos para cada estereoisômero.
- Quando a reação é feita com *terc*-BuOK/*terc*-BuOH há aumento na proporção de um dos produtos. Indique qual é esse produto.

**QUESTÃO 3)** Justifique a ordem de reatividade dos grupos funcionais abaixo, em reações nucleofílicas:

