

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - Pós-Graduação em Química**  
**Exame de seleção – Físico-Química 25/01/2010**

**Questão 1**

Um sistema possui 1m<sup>3</sup> de gás a 273,2K e 10 atm. Calcule o volume final e o trabalho feito em três diferentes expansões sob pressão final de 1 atm:

- Expansão isotérmica reversível
- Expansão adiabática reversível
- Expansão adiabática irreversível

Obs: admita que o gás seja monoatômico como o Neônio. A capacidade calorífica molar é então  $C_{V,molar} = 3/2 R$ .

**Questão 2**

A decomposição de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em bromo líquido (estequiometria: 2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ↔ 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>), possui ordem 1, e varia com o tempo como indicado a seguir. Com estes resultados experimentais apresentados:

|                                      |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (s)                                | 0     | 200   | 400   | 600   | 1000  |
| [N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] (M) | 0.110 | 0.073 | 0.048 | 0.032 | 0.014 |

Escreva a equação de velocidade da reação, estime a constante de velocidade  $k_v$ , e o seu tempo de meia-vida. Finalmente, determine a concentração da espécie [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] após 60 min. de reação.

**Questão 3**

De acordo com as meia-reações fornecidas, esquematize uma célula (desenhando, representando as partes, reações, etc.), na qual seja possível estimar a constante de solubilidade do cloreto de prata [ $K_{ps}$ : a constante de equilíbrio da dissolução do AgCl(s)], e  $\Delta G^\circ$ , a partir de dados do potencial da pilha a 298,15 K. **Dados:**

**Potencial padrão de eletrodos  $E^\circ$  ( $e^-$ , AgCl/Ag(s), Cl)= + 0,22 V;  $E^\circ$  ( $e^-$ , Ag<sup>+</sup>(aq)/Ag(s))= + 0,80 V.**

|  |  |
|--|--|
| <p><b>. PV = nRT</b><br/> <b>. dU = dq + dW</b><br/> <b>. Expansão isotérmica:</b><br/>             <b>PV = constante</b><br/> <b>. Expansão adiabática:</b><br/>             <b>PV<sup>γ</sup> = constante</b><br/>             <b>TV<sup>γ-1</sup> = constante</b><br/>             <b>TP<sup>(1-γ)/γ</sup> = constante</b><br/> <b>. γ = C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub>    . dW = pdV</b><br/> <b>. C<sub>p</sub> - C<sub>v</sub> = R</b><br/> <math>dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV</math><br/> <math>dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP</math><br/> <b>Constante universal dos gases:</b><br/> <b>R = 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b><br/> <b>R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b><br/> <b>R = 1,98717 cal K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup></b><br/> <b>. T(K) = 273 + °C</b></p> | <p><b>Fatores de conversão de unidades</b><br/> <b>Volume:</b><br/> <b>1cm<sup>3</sup> = 1 mL = 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup></b><br/> <b>1dm<sup>3</sup> = 1L = 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup></b><br/> <b>Pressão:</b><br/> <b>. 1atm = 760 mmHg = 760 Torr = 101 kPa</b><br/> <b>. [Pa].m<sup>6</sup> = [J].m<sup>3</sup></b><br/> <b>. [Pa].m<sup>3</sup> = [J]</b><br/> <b>. Leis integradas de velocidade:</b><br/> <math>. kt = \ln \frac{[a]}{[a-x]} = \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}</math><br/> <math>kt = \frac{[x]}{[a][a-x]} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A_0]}</math><br/> <b>. Eletroquímica:</b><br/> <b>. lnK = nFE<sup>o</sup>/RT</b><br/> <b>. ΔG = -nFE<sup>o</sup>    F = N<sub>A</sub>e ≈ 96480 Coulomb/mol</b><br/> <b>[Joule] = [Coulomb(C)].[Volt(V)]</b><br/> <b>[RT/F] = 0, 025V a 25°C</b><br/> <b>. E = E<sup>o</sup> - [RT/nF].lnQ</b></p> |
|--|--|

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - Pós-Graduação em Química**  
**Exame de seleção – Química Analítica 25/01/2010**

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

Questão 01:

- a) Calcule o pH de uma solução preparada pela mistura de 50,00 mL de hidróxido de sódio 0,100 mol/L com 60,00 mL de uma solução de ácido acético 0,200 mol/L.  $K_{a_{\text{ácido acético}}} = 1,75 \times 10^{-5}$
- b) Calcule o valor do pH desta solução após a adição de 2,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,10 mol/L.

Questão 02:

- a) Para a titulação de 50,00 mL de cloreto de sódio 0,100 mol/L com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,200 mol/L pede-se: o valor de pCl ( $-\log[\text{Cl}^-]$ ) para a adição de 0,00, 15,00, 25,00 e 30 mL da solução de  $\text{AgNO}_3$ .  $K_{ps(\text{AgCl})} = 1,0 \times 10^{-10}$
- b) Explique o método de Mohr para determinação de cloretos.

Questão 03:

- a) Explique o funcionamento do eletrodo de vidro combinado com um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.
- b) Desenhe o diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica. Explique resumidamente suas partes.

QUESTÕES – QUÍMICA INORGÂNICA

1. Um estudante afirma que o número de oxidação dos átomos de nitrogênio no íon azida,  $N_3^-$ , é igual à  $-\frac{1}{3}$ 
  - a) Você considera, levando em conta a estrutura de Lewis do íon azida e a carga formal, que essa afirmação é apropriada? Explique.
  - b) Em geral, que circunstâncias levam compostos a apresentarem átomos com número de oxidação fracionado? Explique.
2. O manganato de potássio, de coloração verde, é formado quando o  $MnO_2$  é aquecido com nitrato de potássio e hidróxido de potássio. Este composto, em solução ácida, sofre reação de desproporcionamento gerando o permanganato de potássio, de cor púrpura.
  - a) Escreva as estruturas de Lewis para os compostos manganato de potássio e permanganato de potássio e proponha as geometrias mais adequadas para as espécies.
  - b) Qual é o tipo de transição eletrônica responsável pela coloração verde do manganato de potássio? E pela coloração púrpura do permanganato de potássio? Explique a natureza dessas transições eletrônicas.
3. Os elementos metálicos são componentes essenciais de muitas enzimas que atuam nos seres vivos. A *anidrase carbônica*, que contém  $Zn^{2+}$ , é responsável pela conversão rápida de  $CO_2$  em  $HCO_3^-$ . O zinco na *anidrase carbônica* está coordenado por três grupos nitrogenados da parte protéica da enzima e por moléculas de água. A ação da enzima depende do fato de que as moléculas de água são mais ácidas que as do solvente. Explique esse fato em termos da teoria ácido – base de Lewis.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

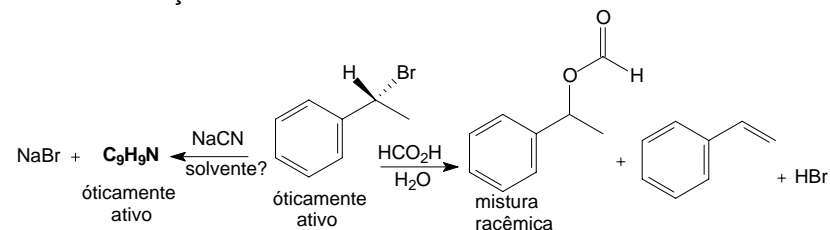
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Exame de Seleção – Química Orgânica  
2010

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

QUESTÃO 1

Dadas as reações abaixo:



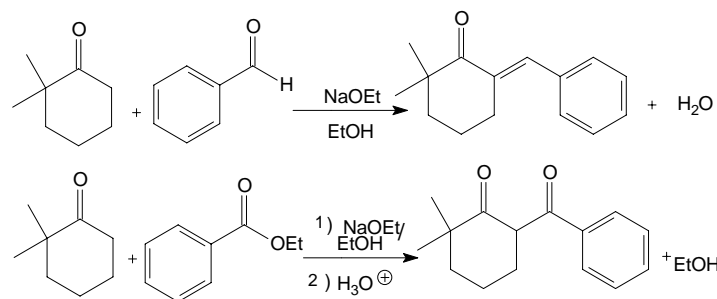
a- Dar a estrutura do produto com fórmula molecular  $C_9H_9N$  (incluindo a estereoquímica) e o tipo de solvente adequado para a realização da reação com **NaCN** (justificar).

b- Atribuir as configurações (**R** ou **S**) para os estereocentros das moléculas ativas.

c- Apresentar os mecanismos para as duas reações, discutindo comparativamente seus principais aspectos com ênfase à estereoquímica.

QUESTÃO 2

Considerando as reações abaixo:



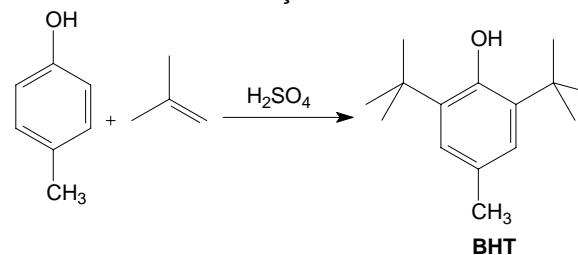
a- Apresentar os mecanismos para as duas reações, discutindo comparativamente suas diferenças e semelhanças.

b- Dar e justificar a reatividade relativa dos grupos carbonila do aldeído e do éster sobre o nucleófilo.

c- Dar e justificar a acidez relativa dos hidrogênios  $\alpha$  às carbonilas da cetona e da dicetona.

QUESTÃO 3

O **BHT**, um antioxidante adicionado a alguns alimentos industrializados, pode ser obtido através da reação abaixo.



a- Apresentar o mecanismo da reação.

b- Explicar, através de efeitos eletrônicos, a regioquímica (orientação) observada na formação do produto.

c- Explicar por que o **BHT**, ao contrário do fenol, é insolúvel em solução aquosa de NaOH.