

**Prova de seleção para o Mestrado – Prova de Físico-Química**

Nome do Candidato:

- 1) Para a reação  $A(g) + B(g) + C(g) \rightarrow \text{Produtos}$ ; os seguintes dados foram coletados, a temperatura de 25 °C.

Experimento	Concentração inicial (Mol/L)			Velocidade inicial da reação
	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>	[C] <sub>0</sub>	
1	1,50	1,50	1,50	6,700
2	2,00	1,50	1,50	8,933
3	2,00	3,00	1,50	17,86
4	1,50	1,50	3,00	26,80
5	2,00	2,00	2,00	?
6	1,25	1,00	?	59,55

- Qual é a ordem com respeito a cada um dos reagentes; Escreva a lei da velocidade da reação.
- Calcule o valor da constante de velocidade da reação.
- Calcule qual é a velocidade inicial da reação no experimento 5.
- Qual é a concentração de C no experimento 6 ?
- Se a energia de ativação da reação é 80 kJ/Mol, qual o valor da velocidade da reação se o experimento 5 fosse realizado a 80 °C ?

- 2) Assinale V para a afirmativa verdadeira e F para a afirmativa falsa. Cada resposta deve ser justificada para ter sua validade.

- toda reação espontânea é acompanhada de produção de trabalho ( ) ;
- todo processo exotérmico é também espontâneo ( ) ;
- a produção de trabalho será máxima em processos reversíveis ( ) ;
- é impossível para uma máquina térmica produzir trabalho se conectada a um único reservatório de calor (a T constante) ( ) ;
- a energia livre de uma mistura ( $\Delta G_m$ ), com comportamento ideal, será sempre negativa ( ) ;
- potencial químico é uma propriedade extensiva. Massa de um componente sempre flui da região onde o potencial do componente é menor para a região onde o potencial químico do componente é maior ( ) .

- 3) Um mol de um gás ideal está em equilíbrio a 25 °C. Numa primeira experiência, faz-se esse gás sofrer uma expansão isotérmica durante a qual realiza um trabalho W e recebe 150 J de calor do meio externo. Numa segunda experiência, faz-se o gás sofrer uma expansão adiabática, a partir das mesmas condições iniciais, durante a qual ele realiza o mesmo trabalho W. Calcule a variação de energia interna  $\Delta U$  e a entalpia  $\Delta H$  do gás na primeira e na segunda experiência. Calcule a temperatura do gás ao final da segunda experiência.  $C_v = (5/2) R$ .

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

## Programa de Pós-Graduação em Química

### Prova de seleção para o Mestrado – Prova de Química Analítica

Nome do Candidato:

1. Uma amostra de dois litros de água mineral foi evaporada até atingir o volume de 20 mL. A seguir, o potássio presente na amostra de água foi precipitado com excesso de tetrafenilborato de sódio, segundo a reação:



O precipitado formado foi filtrado, lavado e redissolvido em acetona. A análise foi completada fazendo-se uma titulação com nitrato de prata (reação abaixo), onde foram requeridos 38,6 mL de uma solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,03941 \text{ mol L}^{-1}$ .



- (a) Qual a concentração de  $\text{K}^+$  (em ppm) na amostra de água;
- (b) Sugira um método instrumental que possa ser utilizado para se efetuar a determinação de potássio nesta amostra e explique o funcionamento do mesmo;
- (c) Por que os métodos instrumentais necessitam que uma curva analítica (“curva de calibração”) seja construída, enquanto que os métodos tradicionais (titulométricos e gravimétricos) a curva analítica não é necessária.

2. Um químico mistura 50 mL de cada uma das duas soluções que ele tem no laboratório em um único béquer. A primeira solução é de ácido acético  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  e a segunda de hidróxido de sódio  $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ . Baseado neste fato calcule:

- a) O pH de cada uma das soluções antes de se efetuar a mistura;
- b) O pH da solução obtida após a mistura das duas soluções.

3. Considerando-se que a Cromatografia é uma importante ferramenta utilizada na Química Analítica para a análise de compostos químicos, responda:

- a) Defina o que é Cromatografia;
- b) Quais os tipos de cromatografia existentes;
- c) Faça um esboço, em blocos, e explique a função de cada um dos componentes de um cromatógrafo.

Dados:  $^{19}\text{K}_{40}$ ,  $^{10}\text{B}_{10,8}$ ,  $^{12}\text{C}_{12}$ ,  $^1\text{H}_1$ ,  $^{47}\text{Ag}_{108}$ ,  $^{11}\text{Na}_{23}$ ;  $K_a$  (ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) =  $4,75 \cdot 10^{-5}$

**Prova de seleção para o Mestrado – Prova de Química Inorgânica**

Nome do Candidato:

1) Desenhe a estrutura de Lewis e a geometria molecular para as seguintes moléculas, baseando-se no modelo VSEPR. Estabeleça os ângulos existentes entre as ligações químicas nessas moléculas utilizando os seguintes valores:  $90^\circ$  ou  $109,5^\circ$  ou  $120^\circ$  ou  $180^\circ$  ou  $<90^\circ$  ou  $<109,5^\circ$  ou  $<120^\circ$  ou  $<180^\circ$ .

a) metano	b) água	c) $\text{BCl}_3$	d) $\text{BeH}_2$	e) $\text{SnBr}_4$
f) $\text{TeCl}_4$	g) $\text{ClF}_3$	h) $\text{XeF}_2$	i) $\text{XeF}_4$	j) $\text{AsF}_5$

Dados de Z: C=6, H=1, O=8, B=5, Cl=17, Be=4, Sn=50 (família do carbono), Br=35, Te=52 (família do oxigênio), F=9, Xe=54, As=33 (família do nitrogênio).

2) Complete o quadro a seguir, preenchendo o número de elétrons desemparelhados e a energia de estabilização do campo cristalino em termos de  $10Dq$  e  $P$  para os desdobramentos dos orbitais d envolvendo complexos: octaédrico de campo forte (Y), octaédrico de campo fraco (X) e quadrado planar de campo fraco (Z), como no exemplo já preenchido para  $d^1$ .

$d^n$	X			Y			Z		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
$d^1$	$t_{2g}^1$	1	$-4Dq$	$t_{2g}^1$			$e_g^1$		
$d^2$	$t_{2g}^2$			$t_{2g}^2$			$e_g^2$		
$d^3$	$t_{2g}^3$			$t_{2g}^3$			$e_g^2 t_{2g}^1$		
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$			$t_{2g}^4$			$e_g^2 t_{2g}^2$		
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$			$t_{2g}^5$			$e_g^2 t_{2g}^3$		
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$			$t_{2g}^6$			$e_g^3 t_{2g}^3$		
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$			$t_{2g}^6 e_g^1$			$e_g^4 t_{2g}^3$		
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$			$t_{2g}^6 e_g^2$			$e_g^4 t_{2g}^4$		
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$			$t_{2g}^6 e_g^3$			$e_g^4 t_{2g}^5$		
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$			$t_{2g}^6 e_g^4$			$e_g^4 t_{2g}^6$		

A – Configuração eletrônica

B – Número de elétrons desemparelhados

C – Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC)

3) Alfred Werner, Prêmio Nobel de Química em 1913, é considerado o pai da química de complexos inorgânicos. Werner sintetizou, purificou e conseguiu identificar as diferenças químicas nos seguintes compostos de Co (III) abaixo. Baseado em seus conhecimentos de química inorgânica, explique porque os compostos têm cores diferentes, apresente suas estruturas geométricas, as cargas dos complexos, e os respectivos nomes. Explique porque dois complexos de composição química idênticas têm cores diferentes.

Complexo	Cor
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	amarelo
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	púrpura
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Verde
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violeta

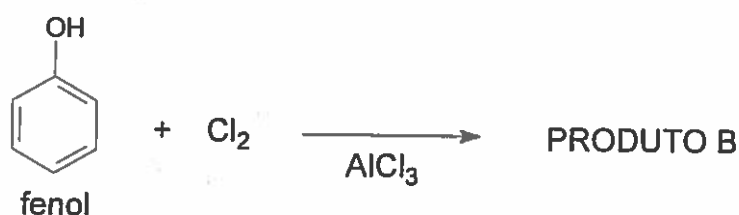
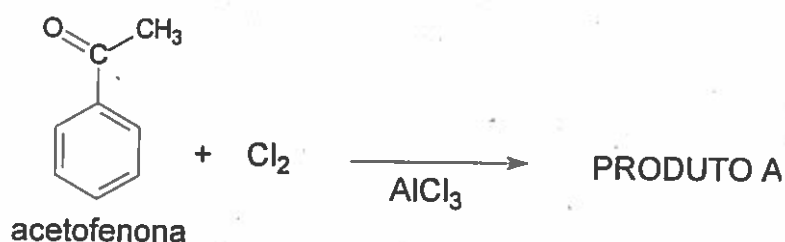
## Prova de seleção para o Mestrado – Prova de Química Orgânica

Nome do Candidato:

1. 2-clorobutano, 2-pentanol, pentano, butanoato de etila, butanamida e butilamina representam diferentes classes de compostos orgânicos. Avalie cada item a seguir, represente a fórmula estrutural dos compostos envolvidos e justifique claramente suas afirmações.

- Qual composto apresenta maior ponto de ebulição, 2-clorobutano ou pentano?
- Qual substância apresenta maior caráter básico, butanamida ou butilamina?
- Qual ou quais compostos podem existir como um par de enantiômeros?
- Qual composto é mais reativo quando submetido à hidrólise em meio ácido, butanoato de etila ou butanamida?

2. Considere as seguintes reações de substituição eletrofilica aromática abaixo:



- Dê as estruturas dos produtos majoritários A e B, justificando claramente sua resposta.
- Sob as mesmas condições, qual dos compostos acima reage mais rápido, acetofenona ou fenol? Argumente sua resposta em termos dos efeitos eletrônicos.
- Explique por que em sistemas aromáticos acontecem reações de substituição eletrofilica e não de adição eletrofilica, como ocorre nos compostos insaturados (alcenos e alcinos).

3. Quando o *cis*-1-bromo-4-*terc*-butilcicloexano é tratado com etóxido de sódio em etanol, ele reage rapidamente e o produto obtido é o 4-*terc*-butilcicloexeno. Sob as mesmas condições, o *trans*-1-bromo-4-*terc*-butilcicloexano reage muito lentamente.

- Escreva as estruturas conformacionais e explique a diferença na reatividade desses isômeros *cis* e *trans*.
- Justifique através do mecanismo da reação a formação do 4-*terc*-butilcicloexeno.