

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - Pós-Graduação em Química  
Exame de seleção de mestrado - Prova de Química Físico-Química 02/02/2015

Responda 02(duas) questões

**Candidato:**

**Questão 1:** A amônia,  $\text{NH}_3$ , gás muito utilizado em sistemas de refrigeração devido a seu elevado calor de vaporização e temperatura crítica, apresenta a 25 °C um valor experimental de capacidade calorífica molar à volume constante ( $\overline{C}_v$ ) igual a 27,35 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

- (a) Calcule o  $\overline{C}_v$  previsto para a amônia ( $\text{NH}_3$ ) pela teoria da equipartição da energia, nesta mesma temperatura, compare o valor teórico com o experimental e comente as causas da diferença entre estes valores.
- (b) Considerando que 0,25 Kg de amônia ( $\text{NH}_3$ ), se expandem isotermicamente e reversivelmente, a 25 °C, de 2,50 litros a 5,50 litros, calcule: calor (**q**), trabalho (**w**),  **$\Delta U$** ,  **$\Delta H$**  e  **$\Delta S$** .

*Dados de Massa Atômica: N (14,0 u); H (1,0 u). Considere a  $\text{NH}_3$  comportando-se como gás ideal. Vamos adotar para os sinais de calor (q) e trabalho (w) a convenção aquisitiva:  $w < 0$  (trabalho realizado pelo sistema);  $w > 0$  (trabalho realizado sobre o sistema);  $q < 0$  (calor liberado pelo sistema) e  $q > 0$  (calor absorvido pelo sistema).*

**Questão 2:** O óxido de etileno ou epóxi-etano ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) é um gás incolor, altamente inflamável e utilizado como intermediário na produção de etilenoglicol e outros produtos químicos. A 380 °C, o tempo de meia vida da reação de 1ª ordem de decomposição térmica do óxido de etileno é 363 minutos, e a energia de ativação é 52 kcal/mol. Calcular o tempo (em minutos) necessário para que 75% do óxido se decomponha a uma temperatura de 450 °C.

**Questão 3:** Considerando o seguinte equilíbrio à 25 °C:



- (a) Determine a constante de equilíbrio ( $K_p$ ) para essa reação nesta dada temperatura.  
 (b) Determine a pressão do oxigênio no equilíbrio a uma temperatura de 1500 K. A pressão do oxigênio no equilíbrio aumenta ou diminui com o aumento da temperatura? Justifique.

São fornecidos os seguintes dados a 298 K:

$$\text{PbO(s): } \Delta H_f^\circ = -219,0 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta G_f^\circ = -188,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

**Constantes e Fatores de Conversão:**

$$R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (constante de Avogadro)}$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ (constante de Boltzmann)}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ Joule (J)} = 1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{Coulomb.Volt}$$

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ Caloria (cal)} = 4,184 \text{ Joule (J)}$$

**Principais Equações:**

$PV = nRT$	$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$	$\epsilon_{trans} = \frac{3}{2}RT$	$E_{total} = U = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib}$
$\bar{E}_C = \frac{3}{2}RT$	$\epsilon_{vib} = (3N - 5)RT$ p/ moléculas poliatômicas lineares	$\epsilon_{rot} = \frac{1}{2}RT$ p/ cada grau de liberdade	$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_T dV$
$\bar{C}_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V$	$\epsilon_{vib} = (3N - 6)RT$ p/ moléculas poliatômicas não-lineares	$dU = dq + dw$	$dU = TdS - PdV$
$\Delta \bar{U} = \int \bar{C}_V .dT$	$w = -\int P_{op} dV$	$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$dH = TdS + VdP$
$H \equiv U + PV$	$dH = dq + VdP$	$\bar{C}_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$	$\Delta S_{trans} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{eqil.}}$	$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P,eq} = 0$	$\Delta H_r^\circ = \sum_{prod} \nu \Delta H_f^\circ - \sum_{reag} \nu \Delta H_f^\circ$
$G = H - TS$	$dG = -SdT + VdP$	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	$\Delta G_r^\circ = \sum_{prod} \nu \Delta G_f^\circ - \sum_{reag} \nu \Delta G_f^\circ$
$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG_{eq}''}$	$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{G_{eq}''}$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P,eq} = G_{eq}''''$	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$
$-\frac{dC}{dt} = kC^n$	$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = k \int_0^t dt$	$d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$	$K_{eq} = \sum \frac{a_{prod}^\nu}{a_{reag}^\nu}$
$C = C_0 e^{-kt}$	$\ln C = \ln C_0 - kt$	$C = C_0 - kt$	$\ln \frac{K_{eq2}}{K_{eq1}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$
$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)C_0^{n-1} k}$	$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

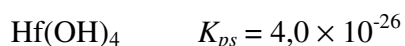
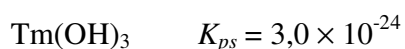
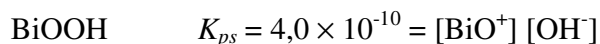
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ -Pós-Graduação em Química

Exame de seleção de mestrado - Prova de Química Analítica 02/02/2015

Responda 02(duas) questões

Candidato:

**Questão 1:** Os produtos de solubilidade de uma série de hidróxidos são:



Qual hidróxido possui

(a) a menor solubilidade molar em  $\text{H}_2\text{O}$ .

(b) a menor solubilidade em uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Questão 2:** Uma amostra de  $0,71121 \text{ g}$  de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. A amônia formada pela adição de uma base concentrada após a digestão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi destilada em  $25,00 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$   $0,04977 \text{ mol L}^{-1}$ . O excesso de  $\text{HCl}$  foi retrotitulado com  $3,97 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH}$   $0,04012 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule a porcentagem de proteína na farinha, usando o fator  $5,70$  para cereais. (Massa molar do  $\text{N} = 14,007 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Questão 3:** Os dados de absortividade molar para os complexos de cobalto e níquel com 2,3-quinolixalineditiol são  $\epsilon_{\text{Co}} = 34.400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{\text{Ni}} = 5.520 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $510 \text{ nm}$  e  $\epsilon_{\text{Co}} = 1.240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{\text{Ni}} = 17.500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $656 \text{ nm}$ . Uma amostra de  $0,425 \text{ g}$  foi dissolvida e diluída a  $50,0 \text{ mL}$ . Uma alíquota de  $25,0 \text{ mL}$  foi tratada para eliminar as interferências; depois da adição de 2,3 quinolixalineditiol o volume foi ajustado para  $50,0 \text{ mL}$ . Essa solução apresentou uma absorbância de  $0,446$  a  $510 \text{ nm}$  e  $0,326$  a  $656 \text{ nm}$  em uma célula de  $1,00 \text{ cm}$ . Calcule a concentração em  $\text{mg g}^{-1}$  de cobalto e níquel na amostra. ( $A = b \times \epsilon \times c$ ;  $A_T = A_1 + A_2$ ; massa molecular do cobalto =  $58,93 \text{ g mol}^{-1}$ ; massa molecular do níquel =  $58,69 \text{ g mol}^{-1}$ ).

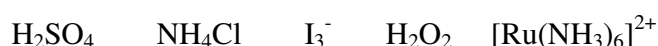
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - Pós-Graduação em Química

Exame de seleção de mestrado - Prova de Química Inorgânica 02/02/2015

Responda 02(duas) questões

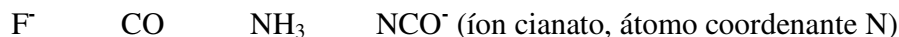
**Candidato:**

**Questão 1:** Represente as estruturas de Lewis para os compostos abaixo e utilize a teoria da ligação de valência para explicar as ligações químicas presentes nos compostos.



**Questão 2:** O elemento químico hidrogênio tende a se comportar algumas vezes como os metais alcalinos e outras vezes como um não-metal. Suas propriedades podem ser explicadas em parte por sua configuração eletrônica, pelos valores de energia de ionização e afinidade eletrônica. **(A)** Defina os conceitos de energia de ionização e de afinidade eletrônica. **(B)** Explique por que a afinidade eletrônica do hidrogênio é mais próxima dos valores para os elementos alcalinos do que para os halogênios. **(C)** Explique por que a energia de ionização do hidrogênio é mais próxima dos valores para os halogênios do que para os metais alcalinos. **(D)** A seguinte afirmativa é correta? – *O hidrogênio tem o menor raio atômico covalente entre quaisquer elementos que formem compostos químicos.* Caso contrário, corrija-a. Caso esteja correta, explique-a em termos de configuração eletrônica.

**Questão 3:** Classifique os seguintes ligantes como  $\sigma$ -doador,  $\pi$ -doador e/ou  $\pi$ -receptor:



Para cada ligante, discuta que orbitais estão envolvidos na formação de ligação sigma ( $\sigma$ ) ou pi ( $\pi$ ) com o íon metálico em um complexo octaédrico. Represente diagramas qualitativos que ilustrem a sobreposição entre os orbitais do metal e orbitais de cada ligante.

---

nº atômico: H = 1; C = 6; N = 7; O = 8; F = 9; S = 16; Cl = 17; I = 53; Ru = 44

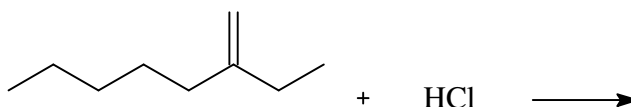
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ - Pós-Graduação em Química

Exame de seleção de mestrado - Prova de Química Orgânica 02/02/2015

Responda 02(duas) questões

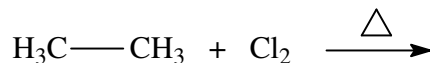
Candidato:

Questão 1: Com relação à reação abaixo, responda às seguintes questões:



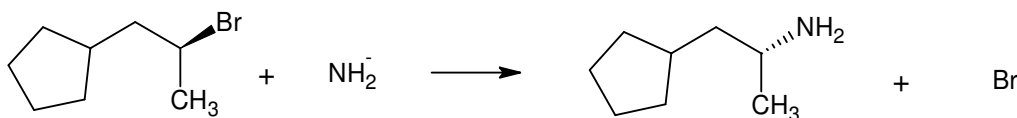
- Identifique o tipo de reação, mostre o produto e o mecanismo detalhado.
- Justifique a regioselectividade observada neste tipo de reação.
- Qual é o valor esperado para a constante física  $[\alpha]_D^{25}$  para o produto formado? Justifique sua resposta com base em argumentos mecanístico-estruturais.

Questão 2: As reações de halogenação de alcanos são a base de importantes processos industriais voltados para a produção de solventes. Neste aspecto,



- Mostre o produto e o mecanismo detalhado e comentado para a reação acima.
- Calcule a entalpia de reação e discuta a espontaneidade do processo. Dados:  $\Delta H^\circ_L \text{ C-H} = -410 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_L \text{ Cl-Cl} = -243 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_L \text{ H-Cl} = -431 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_L \text{ C-Cl} = -339 \text{ kJ/mol}$ .

Questão 3: Para a reação abaixo:



- Identifique o tipo de reação, mostre seu mecanismo e o perfil energético reacional.
- Determine a configuração absoluta dos estereocentros do reagente e produto utilizando a regra de Cahn-Ingold-Prelog.
- A utilização de um reagente homólogo, porém contendo iodo ao invés de bromo em sua estrutura, faz com que a reação apresentada seja mais rápida. Qual a justificativa para este fenômeno?