

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Exame de Seleção de Ingresso ao Curso de Mestrado 2018**

**FÍSICO-QUÍMICA**

**FQ -01.** Três mols de um gás ideal confinado em 20 dm<sup>3</sup> a 27°C sofre uma expansão isotérmica reversível para 60 dm<sup>3</sup>.

- Calcule q, W, ΔU e ΔH.
- Calcule q, W, ΔU e ΔH, considerando que o mesmo gás sofra uma compressão isotérmica e reversível de 60 dm<sup>3</sup> para 20 dm<sup>3</sup>.
- Calcule q, W, ΔU e ΔH, considerando que o mesmo gás sofra agora uma expansão isotérmica contra uma pressão oposta de 100 KPa.

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

**FQ -02.** A decomposição de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em bromo líquido segue a seguinte reação estequiométrica: 2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ↔ 4NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, e varia com o tempo como indicado a seguir. Com estes resultados experimentais apresentados:

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

- Estime a ordem da reação, a constante de velocidade k<sub>v</sub>, e o seu tempo de meia-vida.
- Escreva a equação de velocidade da reação. Determine a concentração da espécie [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] após 60 min. de reação.
- De acordo com a) e b), proponha um mecanismo simplificado para a reação (sugestão: representar através de um esquema/gráfico de Energia *versus* coordenada/avanço da reação).

<p><b>. PV = nRT</b>  <b>. dU = dq + dW</b>  <b>. dW = pdV . C<sub>p</sub> - C<sub>v</sub> = R</b></p> $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ $dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ <p><b>Constante universal dos gases:</b>  <b>R = 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>  <b>R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>  <b>R = 1,98717 cal K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup></b></p> <p><b>T(K) = 273 + °C</b></p>	<p><b>Fatores de conversão de unidades</b></p> <p><b>Volume:</b>  <b>1cm<sup>3</sup> = 1 mL = 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup></b>  <b>1dm<sup>3</sup> = 1L = 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup></b></p> <p><b>Pressão:</b>  <b>. 1atm = 760 mmHg = 760 Torr = 101 kPa</b>  <b>. [Pa].m<sup>6</sup> = [J].m<sup>3</sup></b>  <b>. [Pa].m<sup>3</sup> = [J]</b></p> <p><b>. Leis integradas de velocidade:</b></p> $. kt = \ln \frac{[a]}{[a-x]} = \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ $kt = \frac{[x]}{[a][a-x]} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A_0]}$
---	---

## Prova Seleção Mestrado - 2018 - Química Analítica

**QA-1** Considere a titulação de 50,00 mL de uma solução de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,100 mol/L com uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 0,200 mol/L.

Dados:  $K_{\text{aAcido acético}} = 1,75 \times 10^{-5}$ ;  $K_{\text{w}} = 1,01 \times 10^{-14}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

(a) Esboce a aparência geral da curva de titulação, indicando se o pH no ponto de equivalência é igual a 7,0; > 7,0 ou < 7,0.

(b) Em titulações que envolvem um ácido fraco e uma base forte, antes do ponto de equivalência é obtido um sistema tampão. Demonstre (apresente as reações e os cálculos) que a capacidade de tamponamento da titulação em questão é máxima quando são adicionados 12,50 mL do titulante.

(c) Se a solução de ácido acético fosse substituída por uma solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) com o mesmo volume e concentração, qual seria o valor do pH no ponto de equivalência (apresente as reações e os cálculos)?

**QA-2** Um analista recebeu uma amostra de um resíduo de laboratório para fazer a determinação de etilbenzeno e fenol. A determinação desses compostos (identificação e quantificação) foi realizada com o emprego da cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR), e para isso foi empregada uma coluna cromatográfica C18, fase móvel: metanol:água (70:30 v/v), eluição isocrática e um detector espectrofotométrico por arranjo de diodos (DAD). Para a quantificação dos compostos foram construídas curvas analíticas por padronização externa, e os dados da curva analítica obtida para o fenol estão apresentados na Tabela 1. A amostra foi analisada em quintuplicata ( $n=5$ ) e os resultados da análise do fenol também estão apresentados na Tabela 1. Na Figura 1 estão apresentadas as fórmulas estruturais dos compostos.

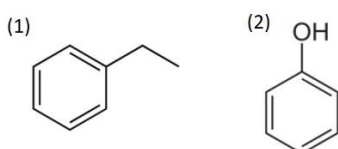


Figura 1 – Fórmula estrutural (1) etilbenzeno e (2) fenol.

Tabela 1 – Dados da curva analítica (concentração x área do pico) e os resultados da análise de fenol (área do pico) na amostra.

Curva analítica		Amostra				
Concentração (ppb)	Área	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
10	1026	1600	1700	1590	1650	1675
20	2060					
30	3046					
40	3997					
50	5013					

(a) Indique a ordem de eluição dos compostos.

(b) Calcule a concentração de fenol presente na amostra.

(c) Calcule o desvio padrão para os resultados da concentração de fenol obtidos para a amostra.

**QUÍMICA INORGÂNICA**

**QI -01.** Para o complexo diaminodicarboniletlenodiaminoferro(II), o valor de  $10Dq$  é 55 kJ/mol (campo forte) e a energia de emparelhamento  $P$  é 4 kJ/mol. Dados: Fe  $Z=26$ .

- Desenhe a estrutura do complexo
- De acordo com a “Teoria do Campo Cristalino” (TCC), desenhe um diagrama de níveis de energia mostrando os orbitais “ $d$ ” (e os elétrons) do íon  $Fe^{2+}$  não complexado e após a complexação.
- Calcule, em kJ/mol, a energia de “Estabilização do Campo Cristalino” (EECC) envolvida na formação do complexo.

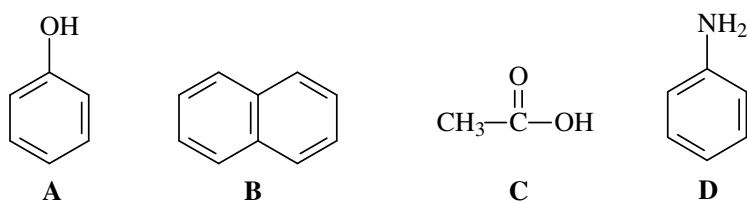
**QI -02.** Uma das aplicações do Ciclo de Born-Haber é prever se um determinado composto se formará ou não em uma determinada reação. Na reação abaixo, qual composto se formará (além do  $R-F$ ),  $CsCl$  ou  $LiCl$ ? Dados:  $U_{0(BH)} p/ CsF = -177,4$  kCal/mol e  $U_{0(BH)} p/ LiF = -249,1$  kCal/mol (onde  $U_{0(BH)}$  = Energia Reticular calculada através do ciclo de Born-Haber).



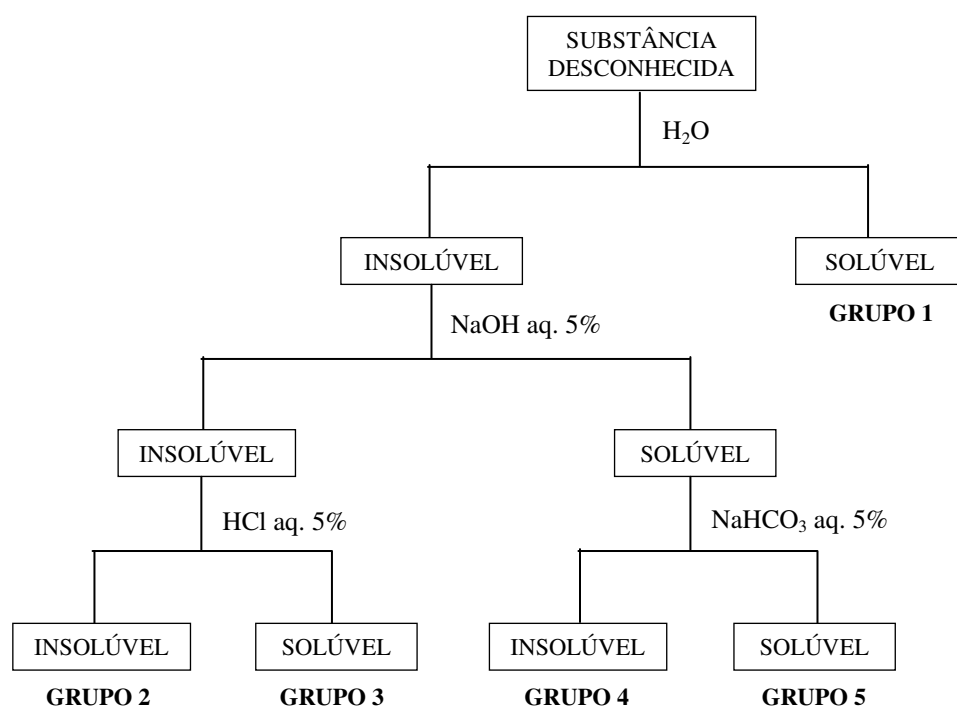
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Exame de Seleção de Ingresso ao Curso de Mestrado 2018**

**QUÍMICA ORGÂNICA**

**QO -01.** Em um laboratório existem quatro frascos não identificados contendo fenol (A), naftaleno (B), ácido acético (C) e anilina (D). Visando identificar cada um desses compostos um químico realizou testes de solubilidade de acordo com o fluxograma abaixo:



Composto	pKa
Anilina	25
Água	16
Fenol	10
Ácido carbônico	6
Anilina protonada	5
Ácido acético	5
Ácido clorídrico	-7



Indique a qual grupo de solubilidade cada composto pertence. Justifique claramente sua resposta e mostre as reações químicas que ocorrem.

**QO-02.** Dois produtos (**A** e **B**) foram obtidos a partir da reação do fenol com cloreto de etila ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ) na presença de  $\text{AlCl}_3$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz em  $\text{CDCl}_3$ ) de **um dos produtos** é mostrado a seguir.

- Dê a estrutura dos produtos **A** e **B**, justificando claramente sua resposta.
- Proponha um mecanismo de reação para obtenção dos produtos **A** e **B**.
- Mostre a estrutura do composto que corresponde ao espectro apresentado, justificando claramente sua escolha.

