

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

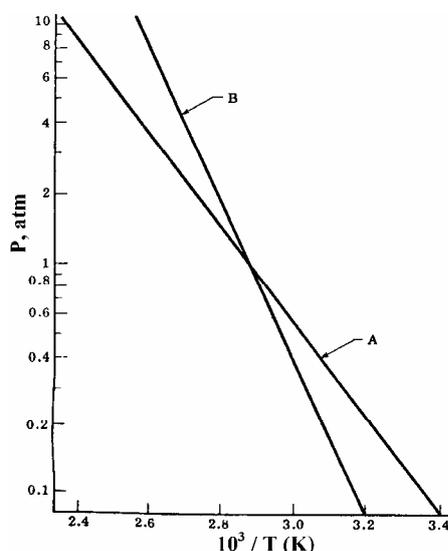
06/02/06 – Físico-Química

**01-** A mistura de equilíbrio  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$  em um balão de 1,00 L, a  $600^\circ\text{C}$ , é formada por 0,500 mols de  $\text{SO}_2$ , 0,120 mols de  $\text{O}_2$ , e 5,00 mols de  $\text{SO}_3$ .

- Calcule, na temperatura de trabalho, a constante de equilíbrio ( $K_c$ ).
- Quantos mols de oxigênio devem ser introduzidos no recipiente a  $600^\circ\text{C}$ , para aumentar a concentração do  $\text{SO}_3$  até  $5,20 \text{ mols.L}^{-1}$ ?
- Qual o valor da constante de equilíbrio ( $K_p$ ) e do  $\Delta G^\circ$  para a mistura inicial de equilíbrio a  $600^\circ\text{C}$ . Obs: Considerar os gases ideais.  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

**02-** Um gráfico semilog da pressão de vapor dos líquidos A e B é mostrado na figura ao lado.

- Calcule  $\Delta H_v$  para o líquido A.
- Em qual líquido as interações são maiores? Dê uma breve explicação.



**3-** A conversão de um composto  $A \rightarrow B$  é um processo de primeira ordem e requer energia de ativação de  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Uma solução de A a 20% foi aquecida a  $25^\circ\text{C}$  e após 20 minutos estava 20% decomposta. Qual o percentual de decomposição de uma solução de A a 30% quando aquecida a  $40^\circ\text{C}$ .

**Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química**

**06/02/06 – Físico-Química**

**EQUAÇÕES GERAIS**

$p\bar{V} = RT$	$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$	$p_i = x_i p$	$z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} p$
$H \equiv U + pV$	$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$	$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$	$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT$
$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{JT} C_p$	$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$
$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$	$\Delta S_{fase} = \frac{\Delta H_{fase}}{T_{eqil.}}$	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ $G \equiv H - TS \equiv A + pV$	
$\mu = \mu^o(T) + RT \ln \frac{p}{p^o}$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T\Delta \bar{V}}$	$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$	
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\mu = \mu_{i(PURO)}(t, P) + RT \ln x_i$	$K_p = K_x p^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v}$	
$\left(\frac{\partial G_{puro}}{\partial \xi}\right)_{equil} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mist}}{\partial \xi}\right)_{eq}$	$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG_{eq}}$	$\Delta A_T = \Delta G_T = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	
$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{G_{eq}''}$	$K_{eq} = \prod \frac{a_{PROD}^v}{a_{REAG}^v}$	$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	
$E = E^o - \frac{0,05914}{n} \log Q$	$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{\mu}$	$k=L.\Theta$	$\lambda_i^o = Fu_i^o$
$\ln \frac{a}{a-x} = kt$	$\Lambda \cong \alpha \Lambda_0$	$\Theta = \frac{kp}{1+kp}$	$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$
$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S_o]}$	$k_1 t = \frac{x_{eq}}{a} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq}-x}$	$k\tau = \ln 2$	$k\tau = \frac{3}{2a^2}$
$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m}$	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$	$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_o}$	
$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2kt$	$h = \frac{\cos \Theta}{(\rho - \rho_0)} \frac{2\gamma}{gR}$	$A = \frac{kT}{h} \exp n \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) = PZ_{AB}$	
$k_{-1} = \frac{k_1(a-x_{eq})}{x_{eq}}$	$k = A \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right)$	$k\tau = \frac{1}{a}$	$\Delta H^o = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$

**Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química**

**06/02/06 – Química Analítica**

01) Cátions quando em mistura podem ser separados empregando a técnica de precipitação seletiva. O íon Cálcio pode ser separado do íon Bário em solução pela adição de uma solução de íon sulfato. Para uma solução obtida pela mistura de 25,0 mL de  $Ba^{2+}$  de concentração 0,0600 mol/L com 25,0 mL de uma solução de  $Ca^{2+}$  de concentração 0,100 mol/L pede-se:

- Qual o íon que precipitará primeiro? Qual concentração de sulfato quando este íon começar a precipitar?
- Qual o íon que precipitará por último? Qual concentração de sulfato quando este íon começar a precipitar?
- É possível fazer a precipitação de 99,99% de um dos íons sem iniciar a precipitação do outro íon? Justifique sua resposta.

$$pK_{psBaSO_4} = 9,96$$

$$pK_{psCaSO_4} = 4,62$$

02) Para uma análise do teor de ácido acético em vinagre um analista preparou uma solução padrão de NaOH conforme procedimento abaixo.

**Solução padrão de NaOH:** Aproximadamente 1,0g de NaOH foi pesado e dissolvido em 250 mL de água destilada. Essa solução foi padronizada empregando o método do ftalato ácido de potássio ( $KHC_8H_2O_4$ ; MM = 204,23). 0,6415g de ftalato monoácido de potássio foram titulados com a solução de NaOH (preparada anteriormente) sendo gasto 32,55 mL empregando fenolftaleína como indicador.

**Determinação do ácido acético no vinagre:** Uma amostra de vinagre de 50,00 mL (densidade = 1,060 g/mL) foi diluída para 250,0 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25,00 mL da solução diluída foi titulada com a solução de NaOH preparada anteriormente sendo gastos 34,60 mL. Calcule o teor de ácido acético ( $CH_3COOH$ , MM = 60,05) na amostra de vinagre em g/L.

3) a) O eletrodo de segunda classe Ag/AgCl (x mol/L) é muito empregado como eletrodo de referência secundário. Para este eletrodo pede-se:

- Determine o potencial padrão de redução para a equação abaixo:



Dados:  $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} \quad E^0 = 0,799 \text{ V}$

$$K_{psAgCl} = 1,0 \times 10^{-10}$$

- Determine o potencial deste eletrodo em uma solução de cloreto de 0,100 mol/L.

b) Desenhe o diagrama esquemático de um espectrofotômetro (feixe simples) de absorção molecular para a região UV-VIS. Explique resumidamente suas partes.

Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química

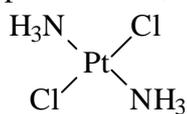
06/02/06 – Química Inorgânica

1 – Desenhe a distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (OM) para o íon  $\text{NO}^-$ .

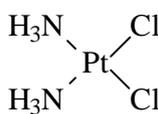
- Qual é a ordem de ligação deste íon?
- O comprimento da ligação no  $\text{NO}^-$  será maior ou menor que no  $\text{NO}$ ? Explique.
- Quantos elétrons desemparelhados apresentará o íon?
- O íon será diamagnético ou paramagnético?
- Os elétrons desemparelhados estarão mais concentrados sobre o N ou sobre o O? Explique.

Dados:  $^8\text{O}$  e  $^7\text{N}$ .

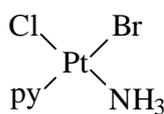
2 – Reações de substituição em complexos quadrado-planares são regidas pelo chamado efeito trans, onde alguns ligantes tornam-se mais lábeis quando em posição trans a outros ligantes específicos. Baseado nesta informação descreva a seqüência de síntese dos seguintes compostos quadrado-planares de  $\text{Pt}^{+2}$ , tendo como reagente de partida o  $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ , e os reagentes necessários para se chegar ao produto final:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Br}^-$  e py (piridina). Um dos produtos não pode ser obtido a partir do reagente de partida dado, diga qual é.



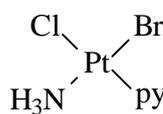
(A)



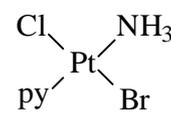
(B)



(C)



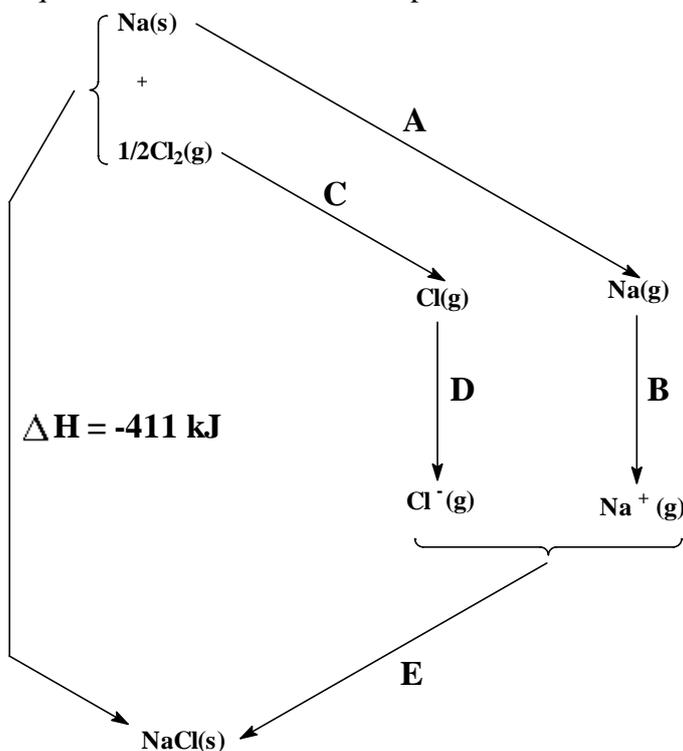
(D)



(E)

3 – A figura abaixo representa o ciclo de Born-Haber para o  $\text{NaCl}$ .

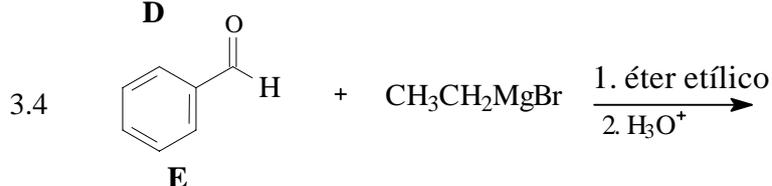
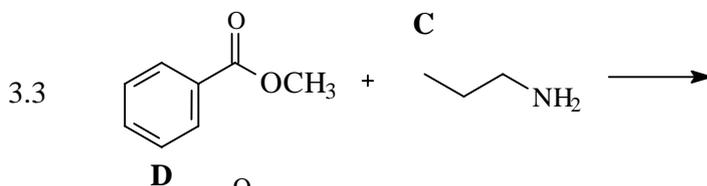
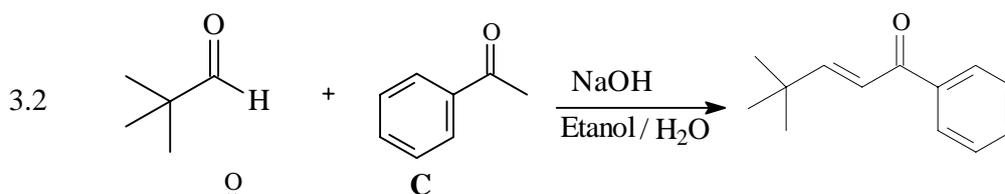
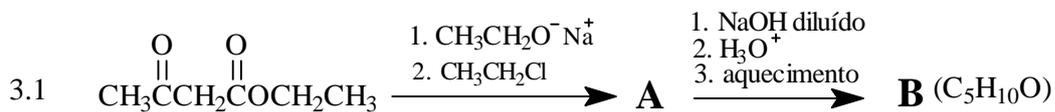
- Descreva cada um dos fenômenos físicos ou químicos que ocorrem em cada etapa deste ciclo (A, B, C, D e E).
- Calcule o valor de E. Dados:  $A = 108 \text{ kJ}$ ,  $B = 496 \text{ kJ}$ ,  $C = 121 \text{ kJ}$  e  $D = -348 \text{ kJ}$ .
- Cite os 3 fatores que determinam o valor da etapa E em diferentes substâncias sólidas.





Universidade Estadual de Maringá - Pós-graduação em Química  
06/02/06 – Química Orgânica

3- Dadas as reações abaixo:



- Discuta a seqüência sintética dada no item 3.1 e escreva as estruturas de **A** e **B**. O composto **B** possui fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  e dá teste positivo de Iodofórmio quando reage com excesso de  $\text{I}_2$ , em meio básico.
- Dê o mecanismo para a reação 3.2 e os principais produtos das reações especificadas nos itens 3.3 e 3.4.
- Compare e discuta a reatividade relativa do grupo carbonila dos compostos **C**, **D** e **E** frente a um nucleófilo.