

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

Questão 1

Um sistema possui 1m³ 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 N₂O₅ em bromo líquido (estequiometria: 2 N₂O₅ ↔ 4NO₂ + O₂), 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 ₂ O ₅] (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 [N₂O₅] 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 ΔG° , a partir de dados do potencial da pilha a 298,15 K. **Dados:**

Potencial padrão de eletrodos E° (e^- , AgCl/Ag(s), Cl)= + 0,22 V; E° (e^- , Ag⁺(aq)/Ag(s))= + 0,80 V.

<p>. PV = nRT . dU = dq + dW . Expansão isotérmica: PV = constante . Expansão adiabática: PV^γ = constante TV^{γ-1} = constante TP^{(1-γ)/γ} = constante . γ = C_p/C_v . dW = pdV . C_p - C_v = R $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ $dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ Constante universal dos gases: R = 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹ R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹ R = 1,98717 cal K⁻¹.mol⁻¹ . T(K) = 273 + °C</p>	<p>Fatores de conversão de unidades Volume: 1cm³ = 1 mL = 10⁻⁶ m³ 1dm³ = 1L = 10⁻³ m³ Pressão: . 1atm = 760 mmHg = 760 Torr = 101 kPa . [Pa].m⁶ = [J].m³ . [Pa].m³ = [J] . Leis integradas de velocidade: $. kt = \ln \frac{[a]}{[a-x]} = \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ $kt = \frac{[x]}{[a][a-x]} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A_0]}$. Eletroquímica: . lnK = nFE^o/RT . ΔG = -nFE^o F = N_Ae ≈ 96480 Coulomb/mol [Joule] = [Coulomb(C)].[Volt(V)] [RT/F] = 0,025V a 25°C . E = E^o - [RT/nF].lnQ</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 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 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

- Um estudante afirma que o número de oxidação dos átomos de nitrogênio no íon azida, N_3^- , é igual à $-\frac{1}{3}$
 - Você considera, levando em conta a estrutura de Lewis do íon azida e a carga formal, que essa afirmação é apropriada? Explique.
 - Em geral, que circunstâncias levam compostos a apresentarem átomos com número de oxidação fracionado? Explique.
- 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.
 - Escreva as estruturas de Lewis para os compostos manganato de potássio e permanganato de potássio e proponha as geometrias mais adequadas para as espécies.
 - 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.
- 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

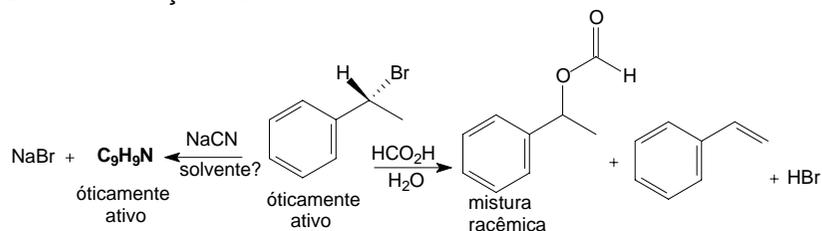
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Exame de Seleção – Química Orgânica
2010

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

QUESTÃO 1

Dadas as reações abaixo:



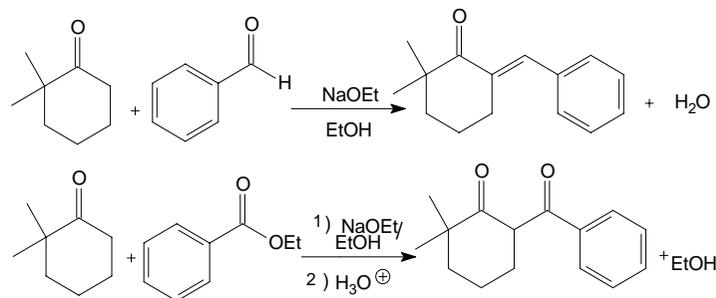
a- Dar a estrutura do produto com fórmula molecular C_9H_9N (incluindo a estereoquímica) e o tipo de solvente adequado para a realização da reação com **NaCN** (justificar).

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:



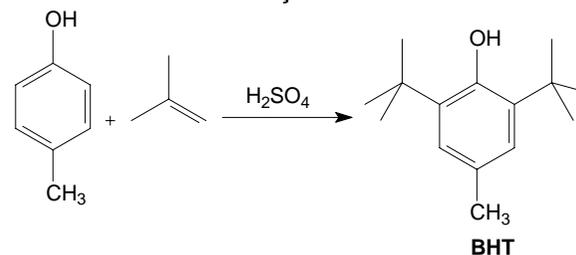
a- Apresentar os mecanismos para as duas reações, discutindo comparativamente suas diferenças e semelhanças.

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 α 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.