

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Físico-Química

DATA: 07/02/2012

CANDIDATO(A):

QUESTÃO 1: Mostre que a equação de van der Waals $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT$ pode ser reduzida à

equação $PV = RT + BP$ negligenciando os termos de segunda ordem. Use esta equação para:

- Expressar o segundo coeficiente virial, B , em termos de coeficientes de van der Waals e
- Avalie B para o CO_2 a 60°C em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Obs 1: para o CO_2 a 60°C , $a = 3,1 \cdot 10^6 \text{cm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ e $b = 34,0 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Obs 2: $P^\theta = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{Pa}$.

QUESTÃO 2: Considerando que a variação de energia interna quando 1,0mol de CaCO_3 na forma de calcita se converte em aragonita é de +0,21kJ, calcular a diferença entre a variação de entalpia e a variação de energia interna quando a pressão é de 1,0bar, sabendo que a massa específica da calcita é $2,71 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e a da aragonita, $2,93 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Obs: a entalpia é definida como: $H = U + pV$

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

QUÍMICA ANALÍTICA

DATA: 07/02/2012

CANDIDATO(A):.....

QUESTÃO 1 (4,0 pontos): Um estudante de graduação em Química preparou uma solução de ácido clorídrico, transferindo quantitativamente 1,00 mL de uma solução de HCl $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para um balão volumétrico de 1000,00 mL, completando o volume do mesmo com água destilada e desionizada. Para a solução preparada:

- (a – 1,0 ponto) qual é o pH;
- (b – 1,0 ponto) qual é a concentração de H^+ proveniente da ionização do HCl;
- (c – 1,0 ponto) qual é a concentração de H^+ proveniente da ionização da água;
- (d – 1,0 ponto) qual é a concentração de OH^- .

QUESTÃO 2 (6,0 pontos): Em água, o complexo de Fe(II) com 1,10-fenantrolina apresenta uma absorvidade molar de aproximadamente $11.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 510 nm. Uma alíquota de 20,00 mL de uma amostra de água adequadamente preparada e que contém Fe, é tratada com um excesso do reagente complexante. Posteriormente, para que seja analisada, a solução é diluída para 50,00 mL utilizando-se água destilada e desionizada. Esta solução final apresentou uma absorvância de 0,762 em 510 nm, empregando-se uma cubeta com caminho ótico de 1,0 cm.

- (a – 1,5 pontos) Considerando-se que na solução analisada, não há a presença de nenhuma outra espécie absorvedora além do complexo Fe(II) - 1,10-fenantrolina, qual é a concentração de Fe na amostra original?
- (b – 1,5 pontos) Se além do Fe(II), houver na amostra analisada a presença de outras espécies que absorvam em 510 nm, é obtido um valor de absorvância com um erro positivo, resultando na determinação de uma concentração de Fe maior do que a real. Qual metodologia de calibração poderia ser testada para a obtenção de uma curva analítica, na tentativa de se determinar um valor correto para a concentração de Fe na amostra? Explique.
- (c – 1,5 pontos) Como estratégia para se aumentar a sensibilidade de uma determinação espectrofométrica na região do UV-Vis, é possível utilizar reagentes que possibilitem a conversão da espécie de interesse na determinação, em uma forma que absorva mais intensamente, ou seja, com maior absorvidade molar. A formação do complexo de Fe(II) com 1,10-fenantrolina é um exemplo típico. Cite outra estratégia analítica que poderia ser utilizada para se aumentar a sensibilidade de uma determinação espectrofotométrica. Explique.
- (d – 1,5 pontos) Qual seria o valor da absorvidade molar e da absorvância para a solução analisada, considerando-se a utilização de uma cubeta com caminho ótico de 2,00 cm? Explique.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
 CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA INORGÂNICA

DATA: 07/02/2012

CANDIDATO(A):.....

QUESTÃO 1:

Dado que o número quântico principal (n) é igual a 3, descreva os valores permitidos de ℓ (número quântico secundário*) e de m_ℓ (número quântico magnético). Considerando o quadro abaixo, em qual orbital individual se encontra um elétron com o conjunto de números quânticos $n=2, \ell = 1$ e $m_\ell = 0$?

* Também conhecido como: número quântico azimutal ou número quântico orbital ou número quântico de momento angular orbital).

orbital tipo s			s		
m_ℓ			0		
orbital tipo p		p_x	p_y	p_z	
m_ℓ		-1	0	1	
orbital tipo d	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
m_ℓ	-2	-1	0	1	2

QUESTÃO 2:

Baseando-se na teoria VSEPR (*Valence-Shell Electron Pair Repulsion* ou Teoria da Repulsão Entre Pares Eletrônicos da Camada de Valência), desenhe e escreva o nome da forma geométrica de cada uma das seguintes moléculas e diga qual delas deverá ter polaridade diferente de zero: (a) H_2S ; (b) CO_2 ; (c) SO_2 ; (d) BF_3 ; (e) PF_5 ; (f) *cis*- N_2F_2 ; (g) *trans*- N_2F_2 ; (h) HCN .

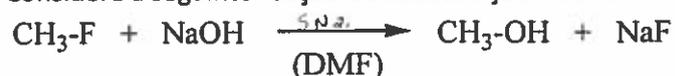
Dados número atômicos: H=1; S=16; C=6; O=8; B=5; F=9; P=15; N=7.

QUÍMICA ORGÂNICA

DATA: 07/02/2012

CANDIDATO(A):.....

1. Considere a seguinte reação de Substituição Nucleofílica:



Discuta as seguintes afirmações, dizendo se as mesmas são corretas ou não, justificando suas respostas:

- A Cinética da reação mostrada é de primeira ordem
 - A mudança do solvente de DMF (N,N,-Dimetilformamida) para água, acelera a reação.
2. Justifique através dos mecanismos das reações, as seguintes observações experimentais. Qual a razão das diferentes regioseletividades?

