

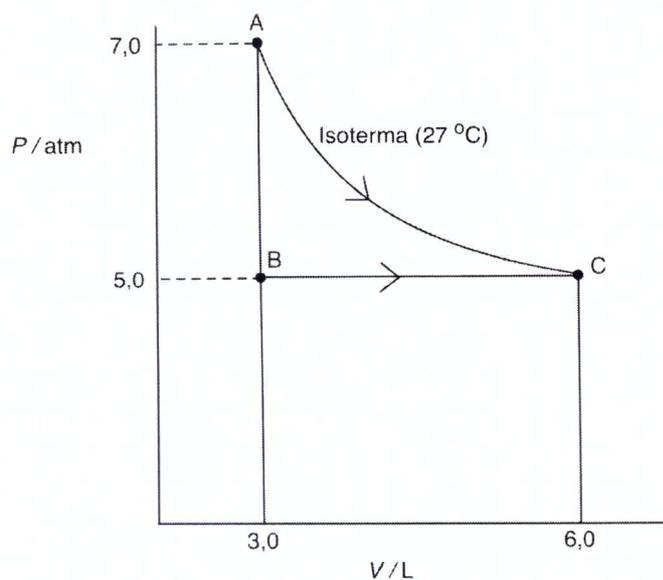
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Exame de Seleção de Mestrado – 27/01/2016

Prova de Química Físico-Química – Responda Apenas 02(duas) questões

Nº INSCRIÇÃO:

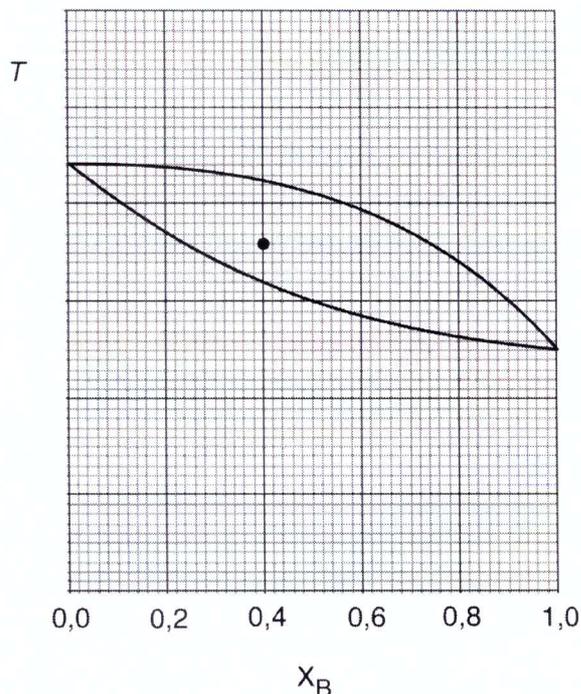
1- Considere a expansão de 1 mol de um gás ideal monoatômico, confinado em um cilindro com êmbolo móvel, representada pela figura abaixo:



Pede-se:

- O trabalho de expansão, em joules, realizado pelo sistema sobre as vizinhanças ao longo do caminho AC e do caminho BC. Explique as diferenças entre os dois valores.
- Utilizando o teorema da equipartição de energia, calcule a variação de energia interna, ΔU , para a expansão do estado A ao estado C.
- Calcule o calor transferido ao longo da expansão do estado A ao estado C.

2- Considerando o sistema formado pelas substâncias A e B, descrito pelo diagrama na figura abaixo, pede-se:



- Especifique a fração molar de B na fase líquida e na fase gasosa para a mistura representada pelo ponto no interior da região de duas fases.
 - Para uma amostra contendo um total de 10 mols ($n_A + n_B$), determine a quantidade de matéria da fase líquida e da fase gasosa.
 - Qual é a massa de cada componente (A e B) na fase gasosa para a amostra do item b.
- Dados: $MM(A) = 84 \text{ g/mol}$, $MM(B) = 53 \text{ g/mol}$

3- A constante de velocidade para a decomposição de primeira ordem do reagente A na reação $A(g) \rightarrow 3B(g) + C(g)$ é $k = 4,01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Qual será a pressão de A(g), inicialmente a 500 mmHg, após 10 min do início da reação?
- Assuma que a energia de ativação seja 54 kJ/mol. Qual será a pressão após 10 min se a reação for conduzida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Informações adicionais para a prova de Físico-Química

$\Delta U = Q + W$	$W = -P(V_f - V_i)$	$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\bar{U} = \frac{3}{2}RT$
$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$	$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha}$
$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$k = Ae^{-E_a/RT}$		

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

Exame de Seleção de Mestrado – 27/01/2016

Prova de Química Analítica – Responda Apenas 02(duas) questões

Nº INSCRIÇÃO:

1- Uma amostra de 0,40g de pasta de dente foi fervida com 50,00 mL de solução contendo um tampão de citrato e NaCl para extrair o íon fluoreto. Após resfriamento, a solução foi diluída para exatamente 100,00 mL. O potencial de um sistema íon-seletivo/calomelano em uma alíquota de 25,00 mL da amostra foi de -0,1823 V. A adição de 5,00 mL de solução contendo 0,00107 mg de F⁻/mL causou variação de -0,2446 V no potencial. Calcule a porcentagem em massa de F⁻ na amostra.

2- Em um resíduo laboratorial a concentração de Pb²⁺ é de 0,05 mol/L. Qual o volume e a concentração de iodeto de sódio deve ser adicionado a 100mL desse resíduo para que a concentração de Pb²⁺ atenda as especificações do CONAMA (Conselho Nacional do meio ambiente) para lançamento de efluentes.

CONAMA Pb(total) = 0,5mg/L

K_{ps} PbI₂ = 7,9 x 10⁻⁹

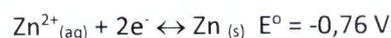
Peso atômico Pb: 207,2 u.

3- A reação global que ocorre em uma célula é:



Identifique as semirreações do ânodo, cátodo e esboce um desenho da célula, indicando o cátodo, o ânodo, sentido dos elétrons e ponte salina.

Semi reações:



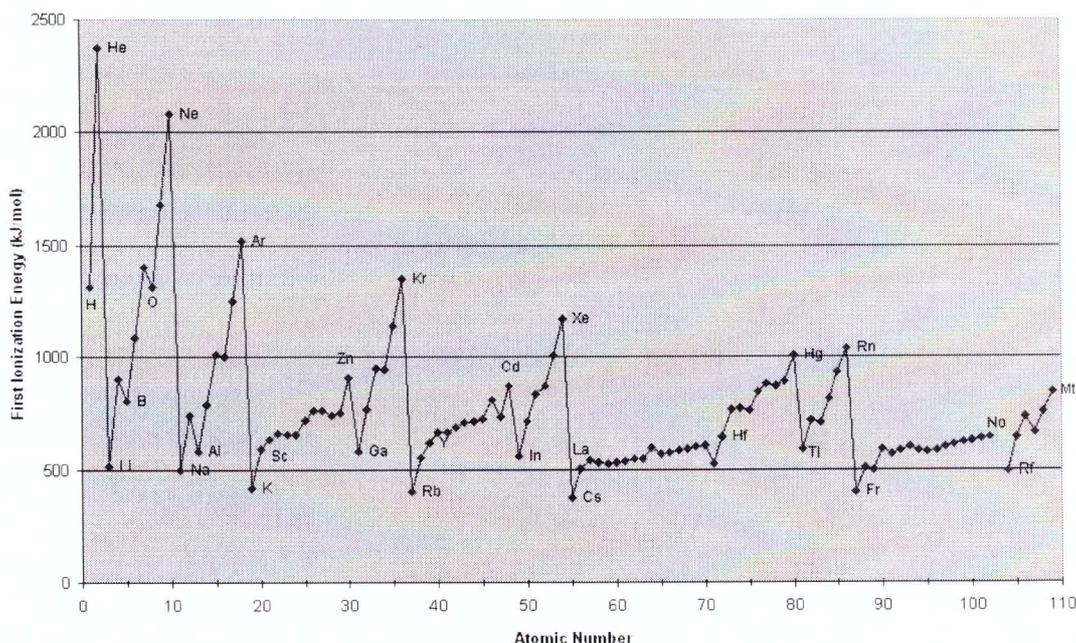
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Exame de Seleção de Mestrado – 27/01/2016
Prova de Química Inorgânica – Responda Apenas 02(duas) questões

Nº INSCRIÇÃO:

1) A figura abaixo apresenta a primeira energia de ionização dos elementos químicos. Utilizando conceitos de configuração eletrônica e de carga nuclear efetiva e efeito de blindagem explique:

- O grande aumento de energia de ionização dentro de um período, culminando na grande energia de ionização dos gases nobres.
- A diminuição de energia de ionização dentro de uma família.
- A descontinuidade no aumento dos valores de energia de ionização entre os elementos Be e B, e N e O.

Periodic Trends in First Ionization Energy



2)

a) A entalpia de rede (ΔH_L) de um sólido não pode ser medida diretamente, para isso necessitamos utilizar um ciclo termodinâmico chamado de ciclo de Born-Haber. Esse ciclo relaciona a entalpia de rede com outros dados termodinâmicos. Com base no ciclo termodinâmico de Born-Haber, calcule a energia reticular do NaCl(s) e apresente o ciclo completo desse sal. Dados:

- $\Delta H_{\text{formação}}$: -411 kJ mol^{-1} ;
 $\Delta H_{\text{vaporização-Na}}$: 108 kJ mol^{-1} ;
 $\Delta H_{\text{dissociação-Cl-Cl}}$: 242 kJ mol^{-1} ;
 $\Delta H_{\text{ionização-Na}}$: 502 kJ mol^{-1} ;
 $\Delta H_{\text{Afinidade Eletrônica-Cl}}$: -354 kJ mol^{-1} .

b) Descreva o que são defeitos de Schottky e de Frenkel no retículo cristalino de um composto iônico.

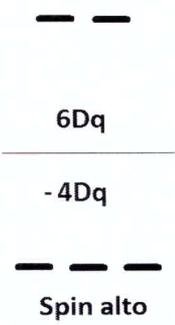
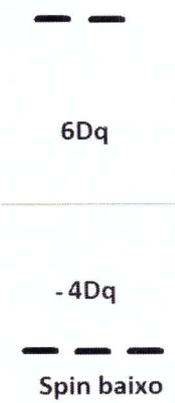
3) Abaixo são apresentados pares de complexos de metais de transição octaédricos, um de spin baixo e um de spin alto.

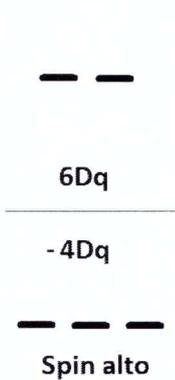
a) Identifique e faça a distribuição dos elétrons d do metal central do complexo no diagrama apropriado (um de spin alto e um de spin baixo).

b) Baseado na distribuição de elétrons d assinale se o composto é paramagnético ou diamagnético, e se apresenta transições d-d permitidas por spin ($\Delta S=0$).

c) Apresente os valores de energia de estabilização do campo cristalino (EECC) em termos de Dq e P (energia de pareamento de elétrons).

d) Dê o nome dos complexos.

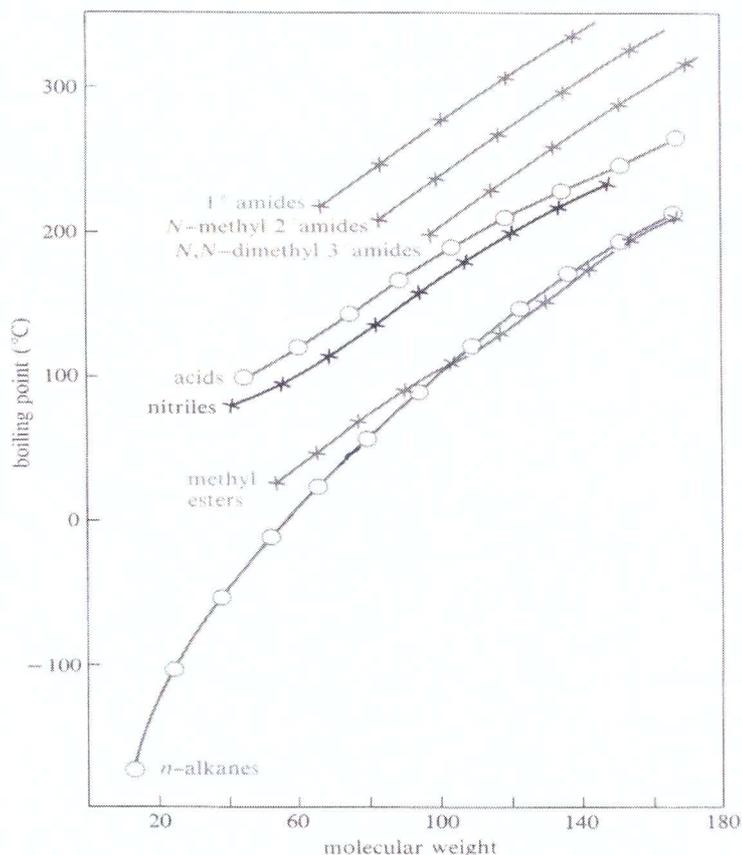
<p>[Mn(OH₂)₆]SO₄</p>	 <p style="text-align: center;">Spin alto</p>	 <p style="text-align: center;">Spin baixo</p>
<p>[Co(NH₃)₆]Cl₃</p> <p>Mn Z=25 Co Z=27</p>	<p>Complexo: _____</p> <p><input type="checkbox"/> paramagnético</p> <p><input type="checkbox"/> diamagnético</p> <p><input type="checkbox"/> $\Delta S=0$</p> <p>EECC: _____</p> <p>Nome: _____</p>	<p>Complexo: _____</p> <p><input type="checkbox"/> paramagnético</p> <p><input type="checkbox"/> diamagnético</p> <p><input type="checkbox"/> $\Delta S=0$</p> <p>EECC: _____</p> <p>Nome: _____</p>

<p>[Co(OH₂)₆](NO₃)₂</p> <p>Na₃[Fe(CN)₆]</p>	 <p style="text-align: center;">Spin alto</p>	 <p style="text-align: center;">Spin baixo</p>
<p>Co Z=27</p> <p>Fe Z=26</p>	<p>Complexo: _____</p> <p><input type="checkbox"/> paramagnético</p> <p><input type="checkbox"/> diamagnético</p> <p><input type="checkbox"/> ΔS=0</p> <p>EECC:</p> <p>Nome:</p>	<p>Complexo: _____</p> <p><input type="checkbox"/> paramagnético</p> <p><input type="checkbox"/> diamagnético</p> <p><input type="checkbox"/> ΔS=0</p> <p>EECC:</p> <p>Nome:</p>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
 Exame de Seleção de Mestrado – 27/01/2016
 Prova de Química Orgânica – Responda Apenas 02(duas) questões

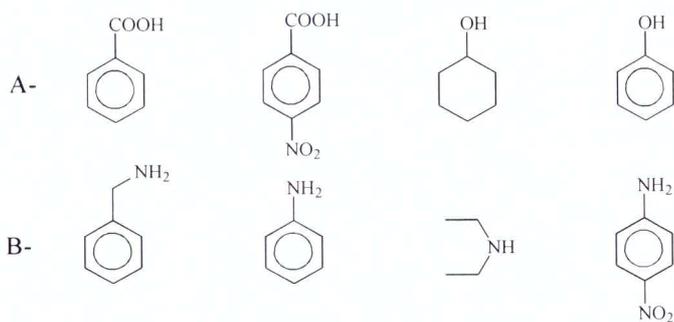
N^o INSCRIÇÃO:

1- O Gráfico abaixo mostra a relação entre os pontos de ebulição e peso molecular de uma série de grupos funcionais (n-alcenos, ésteres metílicos, nitrilas, ácidos carboxílicos e amidas).

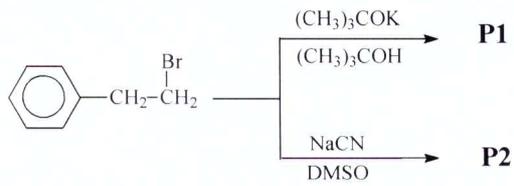


Discuta as diferenças observadas entre os pontos de ebulição dos grupos dados e justifique a razão de tais diferenças, detalhando os efeitos envolvidos em cada grupo.

2- Dado as duas séries dos compostos abaixo. Coloque cada uma delas na ordem de força do ácido (série A) e força da base (série B), utilizando o seguinte critério: 1- fraco - 2 - 3 - 4-forte. Justifique sua resposta.



3- Considere as seguintes reações abaixo:



Seguindo as condições representadas obteve-se como produto majoritário **P1** em um caso e **P2** em outro. Os espectros (300MHz em CDCl_3) destes produtos estão apresentados abaixo:

a) Proponha um mecanismo de reação para obtenção dos produtos **P1** e **P2**.

b) Demonstre qual espectro (**A** e **B**) corresponde a qual produto (**P1** e **P2**) e justifique sua escolha.

