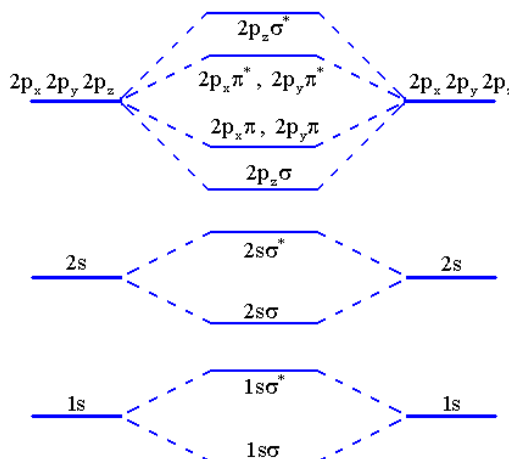


PROVA DE SELEÇÃO DO CURSO DE MESTRADO

1º SEMESTRE DE 2015

23/02/15

1. O típico diagrama de orbitais moleculares das espécies diatômicas homonucleares O_2 e O_2^+ é apresentado a seguir.



Com base no diagrama apresentado determine (a) a ordem de ligação para cada uma das espécies O_2 e O_2^+ ; (b) apresente a configuração eletrônica para cada uma das moléculas O_2 e O_2^+ ; (c) discuta se as espécies serão diamagnéticas ou paramagnéticas.

2. Uma amostra de 115 mg de Eugenol, o composto responsável pelo odor do cravo-da-índia, foi colocada em um balão evacuado de volume de 500 mL, a 280 °C. A pressão exercida pelo Eugenol no balão, nestas condições, foi 48,3 Torr. Em uma experiência de combustão, 18,8 mg de Eugenol produziram 50 mg de dióxido de carbono e 12,4 mg de água. Qual a fórmula molecular do Eugenol? Dados: Admita que as massas molares do carbono, hidrogênio e oxigênio são 12 $gmol^{-1}$, 1 $gmol^{-1}$ e 16 $gmol^{-1}$, respectivamente. Dado: $R = 0,082 \text{ LatmK}^{-1}mol^{-1}$ e 760 Torr = 1 atm.

3. Uma amostra de 15 mL do gás amônia, a 100 Torr e 30 °C, é misturado com 25 mL do gás cloreto de hidrogênio, em 150 Torr e 25 °C. A seguinte reação ocorre:



(a) Calcule a massa de NH_4Cl que se forma. (b) Identifique o gás que está em excesso e determine sua pressão a 27 °C, depois que a reação se completou (Considere o volume final como resultante da soma dos volumes iniciais dos gases individuais). Dados: Admita que as massas molares do nitrogênio, hidrogênio e cloro são 14 $gmol^{-1}$, 1 $gmol^{-1}$ e 35,5 $gmol^{-1}$, respectivamente.

4. Admita que 3,12 gramas de PCl_5 foram adicionados a um recipiente de 500 mL e que a amostra atinge o equilíbrio com os produtos de decomposição tricloreto de fósforo e cloro a 250 °C, com um $K = 78,3$, para a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$. As três substâncias são gases a 250 °C. Determine a composição da mistura no equilíbrio em mols por litro.



Programa de Pós-Graduação em Química

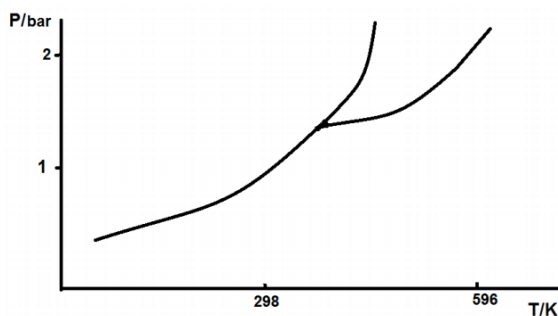
5. Suponha que 30 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH (aq)}$ ($K_a = 6,5 \times 10^{-5}$) são titulados com uma solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH . (a) Qual o pH inicial da solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH (aq)}$? (b) Qual o pH do meio após a adição de solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em 30 mL da solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH (aq)}$? (c) Qual o volume da solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH é necessário para que o sistema atinja o ponto estequiométrico? (d) Qual o pH no ponto estequiométrico.

6. Uma amostra de água do mar contém entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$. Sabendo que a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do Mg(OH)_2 é $1,1 \times 10^{-11}$ e o K_{ps} do Ca(OH)_2 é $5,5 \times 10^{-6}$, determine a ordem em que cada íon precipita com a adição progressiva de NaOH à amostra de água do mar. Calcule as concentrações de OH^- quando a precipitação de cada íon começar ($\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$). Admita que não há mudança significativa de volume no sistema durante a adição de NaOH e que a temperatura do sistema sempre é 25°C .

7. Na reação $4 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, quando a concentração de Fe^{2+} dobra, a velocidade aumenta por um fator de 8. Quando a concentração de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{O}_{2(\text{g})}$ aumentam por um fator de 2, a velocidade aumenta por um fator de 16. Quando a concentração dos três reagentes dobra, a velocidade aumenta por um fator de 32. Qual a lei de velocidade da reação?

8. Admita que um gás obedeça à equação de estado de van der Waals, sendo as interações repulsivas muito maiores do que as interações atrativas (isto é, despreze o parâmetro “a” da equação). Encontre uma expressão para a variação da energia de Gibbs molar para uma transformação isotérmica, quando a pressão muda de P_0 para P . (b) Essa variação é maior ou menor do que para um gás Ideal (Justifique e discuta)?

9. A figura a seguir representa o diagrama de fase do dióxido de carbono (CO_2):



- Marque no diagrama a transição de fases que explique o fato do gelo seco ser seco à temperatura e pressão ambientes (25°C e 1 bar). Elabore uma explicação física coerente sobre o fenômeno.
- Esboce a curva de resfriamento do gás (Temperatura x tempo) inicialmente à 700 K à pressão de 2 bar até 298 K à mesma pressão. Indique as transições físicas observadas.
- Uma amostra de dióxido de carbono encontra-se em seu ponto triplo. Após a pressão ter sido diminuída à temperatura constante, que fase está presente?

10. O elemento enxofre aparece em várias formas, com o enxofre rômico sendo o mais estável sob condições normais. As entalias-padrão de combustão das duas formas a dióxido de enxofre são $-296,83 \text{ kJmol}^{-1}$ e $-297,16 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente. Calcule a variação na entalpia molar para a transição rômico $\rightarrow$ monoclinico.