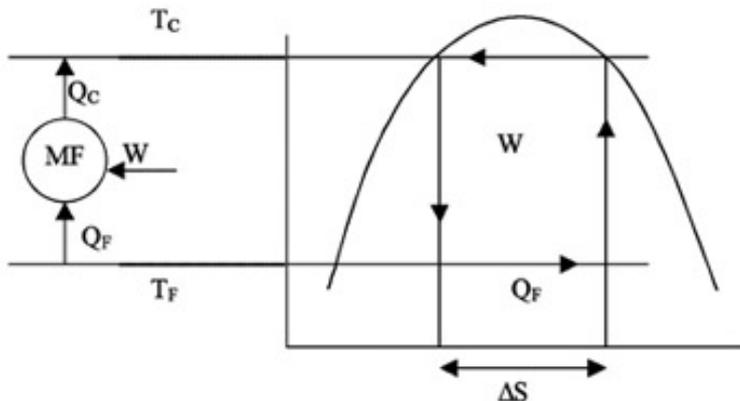


FÍSICO-QUÍMICA

Questão 1

Represente o ciclo de Carnot no diagrama da temperatura contra entropia e mostre que a área subtendida pela curva do ciclo é equivalente ao trabalho efetuado no ciclo.



$$\eta_{\text{Carnot Inverso}} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_C - W} = \frac{T_F \cdot \Delta S}{(T_C - T_F) \cdot \Delta S} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Questão 2

Usando o conceito de grandeza parcial molar, disserte sobre o potencial químico explicando a razão de sua importância na química.

... rompimento, causado pelo sal, da estrutura cristalina dos íons, o que leva à ligeira contração da solução.

(b) Energia de Gibbs parcial molar

O conceito de grandeza parcial molar pode ser aplicado a qualquer função de estado extensiva. Para uma substância em uma mistura, o potencial químico é definido como a energia de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j'} \quad \text{Definição de potencial químico} \quad [5.4]$$

Ou seja, o potencial químico é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs contra o número de mols do componente i , com a pressão e a temperatura constantes (e também os números de mols dos outros componentes da mistura) (Fig. 5.4). Para uma substância pura, podemos escrever $G = n_i G_{i,puro}$; neste caso, o potencial químico é simplesmente a energia de Gibbs molar da substância, como vimos no Capítulo 4.

Pelo mesmo raciocínio que levou à Eq. 5.3, a energia de Gibbs total de uma mistura binária é

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5.5)$$

em que μ_A e μ_B são os potenciais químicos na composição da mistura. Isto é, o potencial químico de uma substância em uma mistura é a contribuição desta substância para a energia de Gibbs total da mistura. Como os potenciais químicos dependem da composição (e da pressão e da temperatura), a energia de Gibbs de uma mistura pode se alterar quando essas variáveis mudam, e para um sistema com os componentes A, B, etc., a equação $dG = Vdp - SdT$ se torna

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad \text{Equação fundamental da termodinâmica química} \quad (5.6)$$

Esta expressão é a equação fundamental da termodinâmica química. Neste e nos dois capítulos seguintes iremos analisar seus resultados e consequências.

A uma pressão e temperatura constantes, a Eq. 5.6 simplifica-se para

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.7)$$

Vimos, na Seção 3.5e, que, nas condições mencionadas, $dG = dw_{e,max}$. Portanto, a uma temperatura e pressão constantes,

$$dw_{e,max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.8)$$

Isto é, o trabalho extra ou adicional (diferente do de expansão) pode provir da alteração da composição do sistema. Por exemplo, em uma célula eletroquímica, monta-se um dispositivo tal que é possível a ocorrência de uma reação química em dois sítios distintos

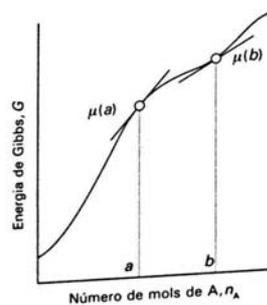


Fig. 5.4 O potencial químico de uma substância é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs total de uma mistura em função do número de mols da substância de interesse na mistura. Em geral, o potencial químico varia com a composição, como mostram os dois coeficientes angulares nos pontos de composição a e b . Nos dois casos, os potenciais químicos são positivos.

(os dois eletrodos). O trabalho elétrico da célula pode ser atribuído à modificação da composição à medida que os produtos se formam à custa dos reagentes.

(c) O significado mais amplo do potencial químico

O potencial químico tem um conteúdo mais amplo do que mostrar como G varia com a composição. Como $G = U + pV - TS$ e, portanto, $U = -pV + TS + G$, uma variação infinitesimal de U para um sistema de composição variável pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

Esta expressão é a generalização da Eq. 3.46 ($dU = TdS - pdV$) para sistemas de composição variável. A volume e entropia constantes, vem que

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.9)$$

e então

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n'} \quad (5.10)$$

Portanto, não apenas o potencial químico mostra como G varia com a composição, mas também como a energia interna se altera com a composição (porém em condições diferentes). Da mesma forma é fácil demonstrar que

$$(a) \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, p, n'} \quad (b) \mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n'} \quad (5.11)$$

Vemos então que μ_j mostra como todas as propriedades termodinâmicas extensivas U , H , A e G dependem da composição. Esta é a razão de o potencial químico ser tão importante na química.

Questão 3

Utilizando o teorema de Nernst discuta a terceira lei da termodinâmica. É possível termos $w > 1$ para $T = 0$?

3.4 A Terceira Lei da termodinâmica

Pontos fundamentais (a) O teorema do calor de Nernst implica a Terceira Lei da termodinâmica. (b) A Terceira Lei permite definir as entropias absolutas das substâncias e a entropia-padrão de uma reação.

Em $T = 0$, toda a energia do movimento térmico foi extinta e, num cristal perfeito, todos os átomos ou íons estão uniformemente e regularmente distribuídos. A localização da matéria e a ausência de movimento térmico sugerem que, naquela temperatura, a entropia das substâncias seja nula. Esta conclusão é consistente com a interpretação molecular da entropia, pois $S = 0$ significa que só há uma forma de distribuir as moléculas e somente um microestado é acessível (o estado fundamental).

(a) O teorema do calor de Nernst

A observação experimental que mostra ser compatível com a ideia de a entropia de uma estrutura regular de moléculas ser zero em $T = 0$ é resumida pelo **teorema do calor de Nernst**:

A variação de entropia de qualquer transformação física ou química tende a zero quando a temperatura tende a zero: $\Delta S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, admitindo-se que todas as substâncias envolvidas estão ordenadas perfeitamente (são perfeitamente cristalinas).

Teorema do calor de Nernst

• Uma breve ilustração

Imaginemos a entropia da transição do enxofre ortorrômbico, $S(\alpha)$, a enxofre monoclinico, $S(\beta)$, que pode ser calculada pela entalpia da transição (-402 J mol^{-1}) na temperatura de transição (369 K):

$$\Delta_{\text{trs}} S = S_m(\beta) - S_m(\alpha) = \frac{(-402 \text{ J mol}^{-1})}{369 \text{ K}} = -1,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Também se podem estimar as entropias das duas formas do enxofre pelas capacidades caloríficas de $T = 0$ até $T = 369 \text{ K}$. Encontra-se que $S_m(\alpha) = S_m(\alpha, 0) + 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Estes dois valores implicam que na temperatura de transição

$$\Delta_{\text{trs}} S = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) = -1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A comparação deste com o resultado anterior leva à conclusão de que $S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) \approx 0$, de acordo com o teorema. •

Conclui-se, do teorema de Nernst, que, se a entropia dos elementos na sua forma cristalina perfeita, em $T = 0$, for arbitrariamente fixada em zero, então todos os compostos cristalinos perfeitos também terão entropia nula em $T = 0$ (pois a variação de entropia que acompanha a formação dos compostos é nula em $T = 0$, assim como a variação de entropia em todas as transformações nesta temperatura é nula). Este resultado é expresso na **Terceira Lei da termodinâmica**:

A entropia de todos os cristais perfeitos é zero em $T = 0$.

Terceira Lei da termodinâmica

Vale a pena acentuar que no âmbito da termodinâmica a escolha deste valor comum como zero é uma mera questão de conveniência. Entretanto, a interpretação molecular da entropia justifica o valor de $S = 0$ em $T = 0$. Vimos na Seção 3.2b que, de acordo com a fórmula de Boltzmann, a entropia é zero apenas quando existe um único microestado acessível ($W = 1$). Na maioria dos casos, $W = 1$ em $T = 0$ porque existe apenas uma única maneira de se atingir o estado de mais baixa energia total: colocar todas as moléculas no mesmo estado, o de mais baixa energia. Desta forma, $S = 0$ em $T = 0$, de acordo com a Terceira Lei da termodinâmica. Em alguns casos, porém, W pode ser diferente de 1 em $T = 0$. Esta é a situação quando não há nenhuma vantagem, sob o ponto de vista energético, em se adotar uma orientação particular, mesmo no zero absoluto. Por exemplo, para uma molécula diatômica AB pode não existir quase nenhuma diferença de energia entre os arranjos ... AB AB AB ... e ... BA AB BA ..., de forma que $W > 1$, mesmo em $T = 0$. Se $S > 0$ em $T = 0$, dizemos que a substância tem **entropia residual**. O gelo tem uma entropia residual de $3,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ela surge devido ao arranjo das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água vizinhas: um certo átomo de O tem duas ligações O—H curtas e duas ligações O...H longas com os seus vizinhos, embora haja uma certa aleatoriedade na definição de quais ligações são curtas e quais são longas.

QUÍMICA INORGÂNICA

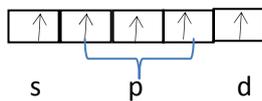
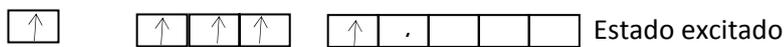
Questão 1

Usando a teoria da ligação de valência, **explique a formação** PCl_5 , do $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e do $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sabendo que os dois primeiros são diamagnéticos e o terceiro é paramagnético.

- PCl_5

P (Z=15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$

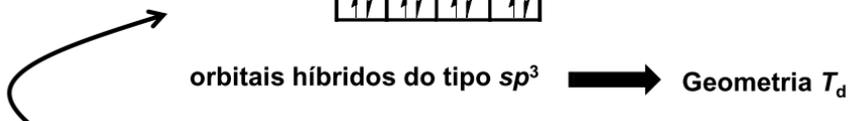
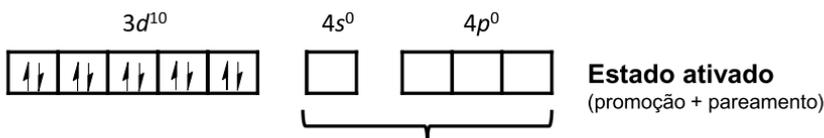
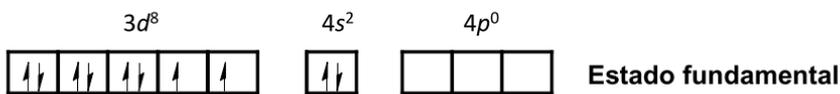
Representação dos orbitais por caixas:



Os cinco orbitais dsp^3 são formados pela hibridização dos orbitais 3s, três orbitais 3p e um 3d formando uma geometria bipiramidal trigonal.

- $\text{Ni}(\text{CO})_4$

$_{28}\text{Ni} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ ou $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

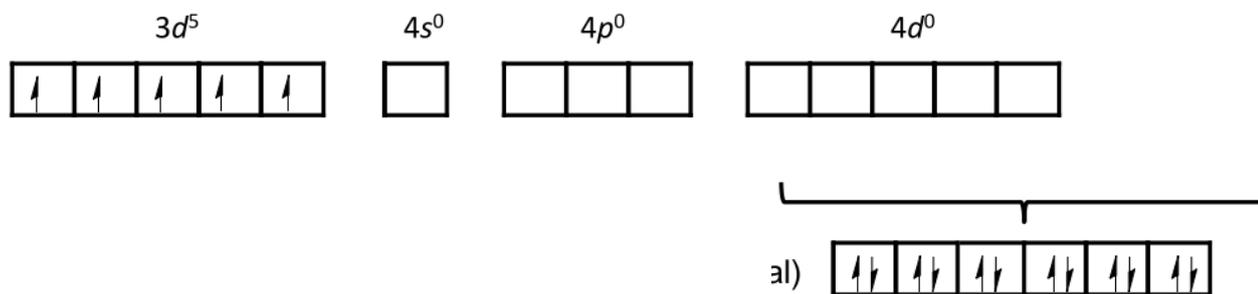


- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Mn (Z =25): $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

$\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5$

- Uma vez que os spins eletrônicos do metal não estão pareados, **não há possibilidade dos elétrons provenientes dos ligantes ocuparem os orbitais 3d.**



orbitais híbridos do tipo sp^3d^2 – complexo de esfera externa

Questão 2

Explique a força relativa como ácidos de Lewis na série: $BBr_3 > BCl_3 \approx BH_3 > B(CH_3)_3$.

A força de acidez de Lewis está diretamente relacionada com a capacidade aceitadora de elétrons pela espécie química, seria de esperar que compostos bem deficientes de elétrons tenham boa capacidade de aceitação de elétrons. A sequência da acidez dos haletos de boro: $BF_3 < BCl_3 < BI_3$, pois era de se esperar que o BF_3 fosse o melhor ácido de Lewis, pois os átomos de flúor deixam o boro bem deficiente de elétrons pela ligação sigma (simples). A acidez se mostra inversa pelo fato que o flúor possui orbital “p” preenchido, estão próximos e tem tamanho relativo para o acoplamento bem efetivo, dessa forma o orbital “p” vazio do boro passa a ser ocupado. Já para o triiodeto de boro os orbitais “p” do iodo preenchidos estão mais afastados do orbital “p” vazio do boro e não possuem um tamanho relativo para um bom acoplamento. Desta forma a sequência de acidez pode ser pensada pelo mesmo princípio.

Questão 3

Determine o termo espectroscópico fundamental, considerando também o acoplamento spin orbita, para os átomos e íons abaixo:

a) Oxigênio

b) Vanádio(II)

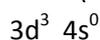
a) Oxigênio



$$J = 1+1, \dots 1-1$$

$$= 2, 1, 0$$

b) Vanádio(II)



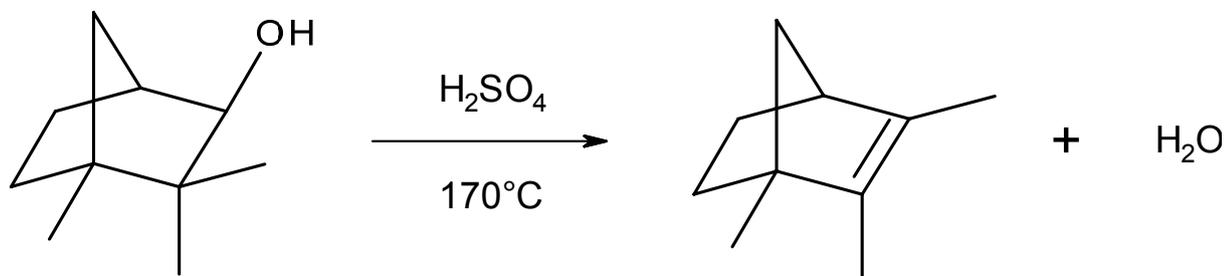
$$J = 3+3/2, \dots 3-3/2$$

$$= 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$$

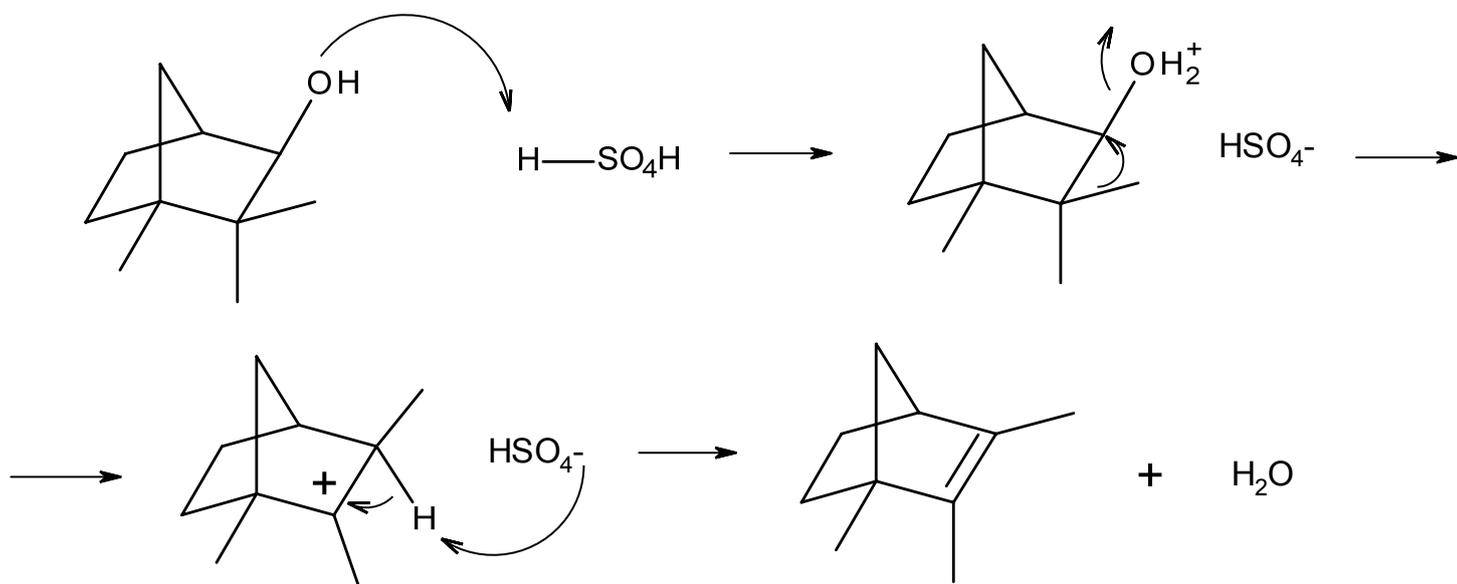
QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 1

Dê o mecanismo para a reação de desidratação abaixo:

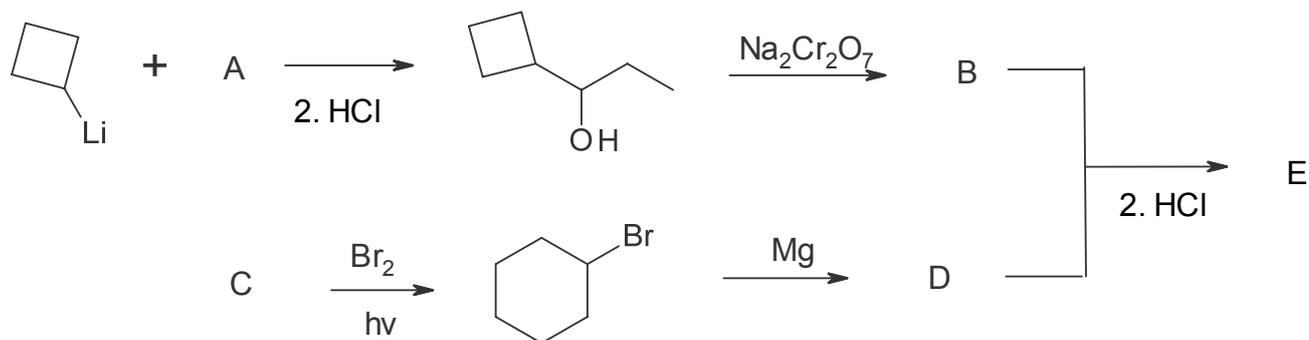


Expectativa de resposta

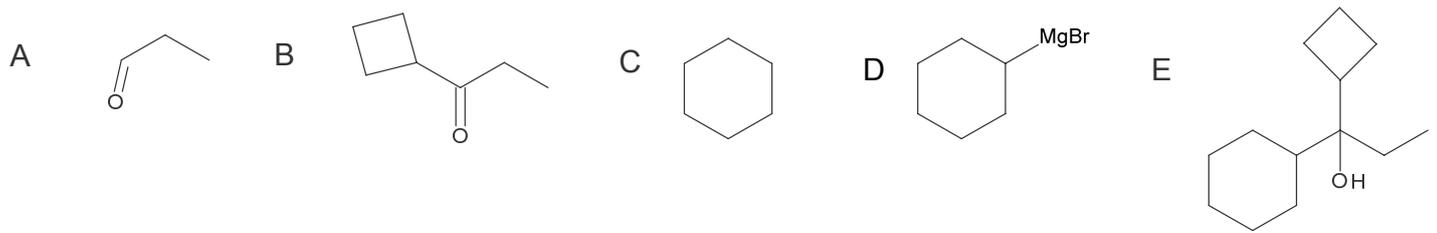


Questão 2

Dê as estruturas para as moléculas que estão faltando na reação abaixo:

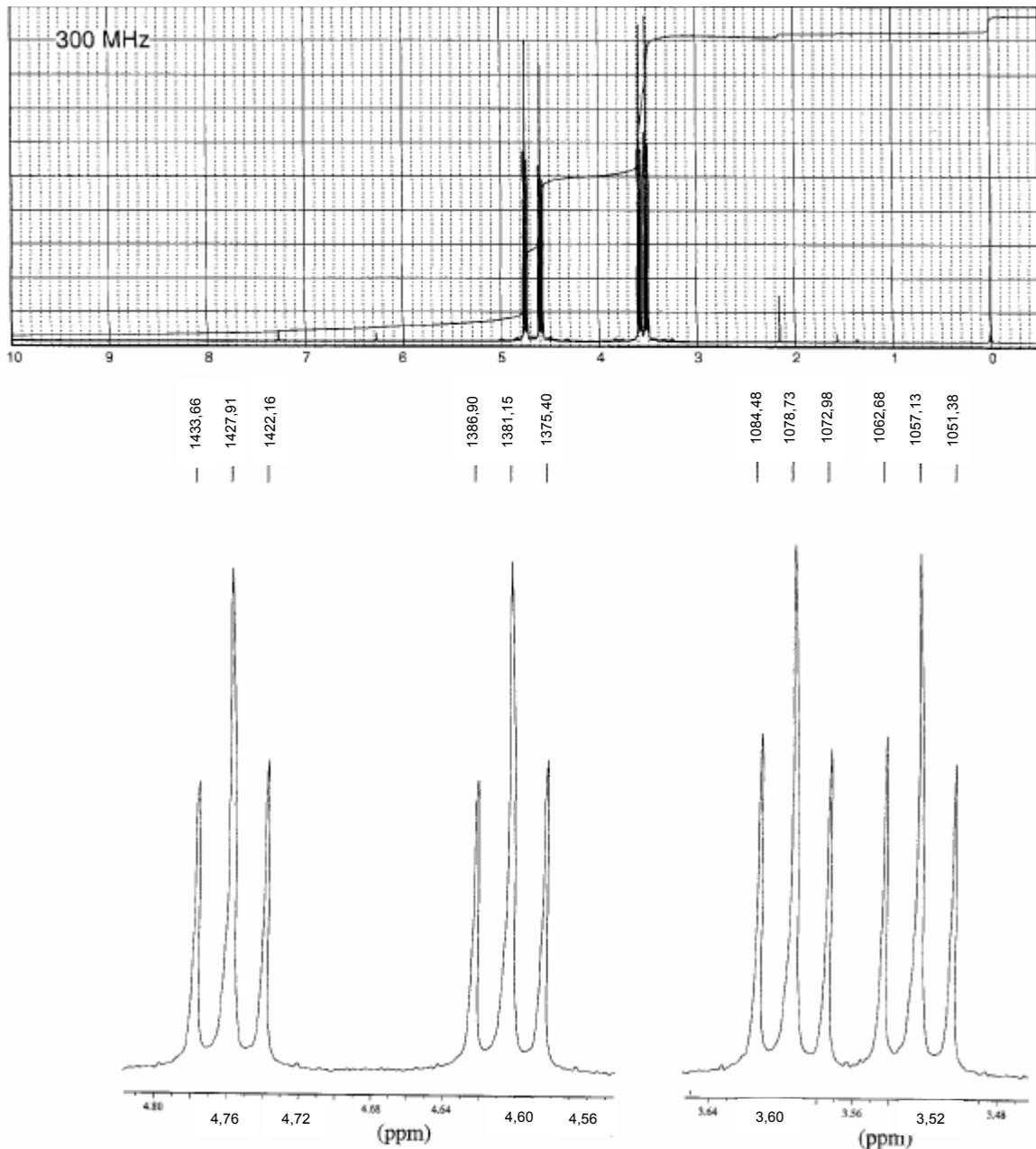


Expectativa de resposta

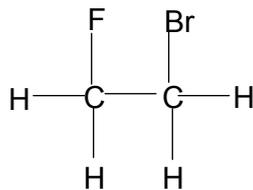


Questão 3

Um composto de fórmula C_2H_4BrF tem o espectro de RMN de hidrogênio mostrado abaixo. Desenhe a estrutura para este composto. Explique o espectro e calcule as constantes de acoplamento.



Expectativa de resposta



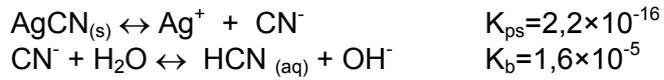
Os hidrogênios geminais ao flúor acoplam com os dois hidrogênios vizinhos (acoplamento vicinal 3J), originando divisão do sinal em tripleto e acoplam com o flúor (acoplamento geminal em 2J), originando a divisão de sinal em dubleto. A divisão de sinal é dubleto de tripleto, em que J_1 é associado ao acoplamento geminal flúor-hidrogênio ($J_1 = 46,76 \text{ Hz}$) e J_2 é associado ao acoplamento vicinal H-H ($J_2 = 5,75 \text{ Hz}$). Este sinal tem o maior deslocamento químico, pois é mais desprotegido pelo elemento mais eletronegativo flúor.

Os hidrogênios geminais ao bromo acoplam com os dois hidrogênios vizinhos (acoplamento vicinal 3J), originando divisão do sinal em tripleto e acoplam com o flúor (acoplamento vicinal em 3J), originando a divisão de sinal em dubleto. A divisão de sinal é dubleto de tripleto, em que J_1 é associado ao acoplamento geminal flúor-hidrogênio ($J_1 = 21,6 \text{ Hz}$) e J_2 é associado ao acoplamento vicinal H-H ($J_2 = 5,75 \text{ Hz}$). Este sinal tem o menor deslocamento químico, pois é menos desprotegido pelo elemento bromo (menos eletronegativo que o flúor).

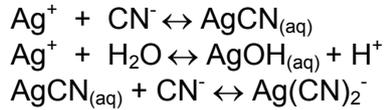
QUIMICA ANALITICA

Questão 1

Ignorando os coeficientes de atividade, determine as concentrações de Ag^+ , CN^- , e HCN em uma solução saturada de AgCN , cujo pH é fixado em 9,00. Considere o equilíbrio:



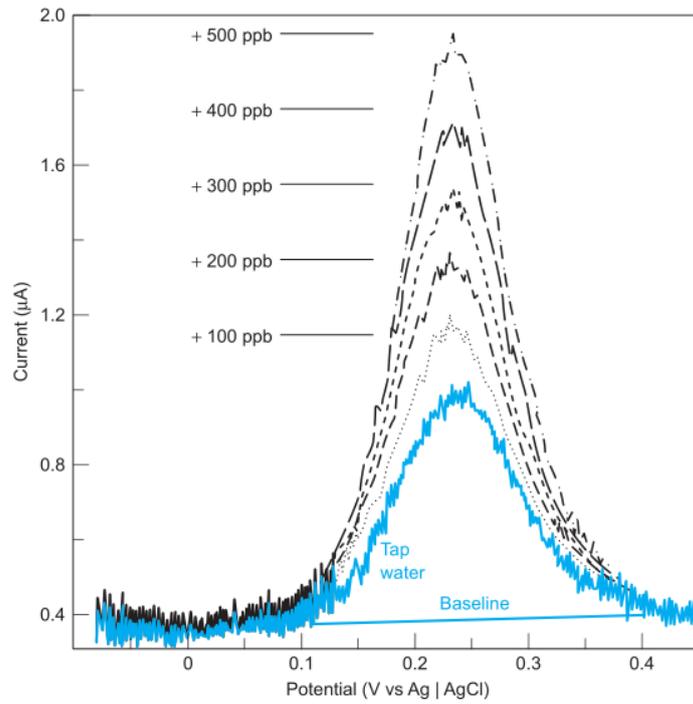
Qual seria o balanço de massa se os equilíbrios vistos a seguir ocorressem?



Questão 2

A figura a seguir mostra medidas de voltametria por esgotamento (remoção) anódico, em um eletrodo de irídio sólido, para uma série de adições padrão de Cu^{2+} a uma água de torneira acidificada. A amostra desconhecida e todas as soluções obtidas pelas adições padrão foram diluídas a um mesmo volume final (10 mL).

- Qual é a reação química que ocorre durante o estágio de concentração da análise?
- Qual é a reação química que ocorre durante o estágio de esgotamento (remoção) da análise?
- Determine a concentração de Cu^{2+} na água da torneira, em ppb e molaridade.



Questão 3

(a) representar mediante um diagrama esquemático (desenho) um espectrofotômetro de varredura de feixe duplo indicando seus constituintes mais importantes, (b) indicar que tipo de fontes de radiação usa um espectrofotômetro típico e detalhar suas características e usos e (c) descrever como funciona um detector de grande sensibilidade (fotomultiplicadora) em um espectrofotômetro.

QUESTÃO 1

(a) REAÇÕES PERTINENTES: AS DUAS DADAS NO PROBLEMA MAIS $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

BALANÇO DE CARGA: INVÁLIDO, POIS O pH É FIXO

BALANÇO DE MASSA: $[Ag^+] = [CN^-] + [HCN]$ (A)

CONSTANTES DE EQUILIBRIO:

$$K_{ps} = [Ag^+][CN^-] = 2,2 \times 10^{-16} \quad (B)$$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 1,6 \times 10^{-5} \quad (C)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (D)$$

CONTAGEM DAS EQUAÇÕES E INDEFINIDAS = 4 = 4.

$$[H^+] = 10^{-9,00} \text{ M}, [OH^-] = 10^{-5,00} \text{ M}$$

USANDO (C):

$$[HCN] = \frac{K_b}{[OH^-]} [CN^-] = 1,6 [CN^-]$$

SUBSTITUINDO EM (A):

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= [CN^-] + [HCN] \\ &= [CN^-] + 1,6 [CN^-] = 2,6 [CN^-] \end{aligned}$$

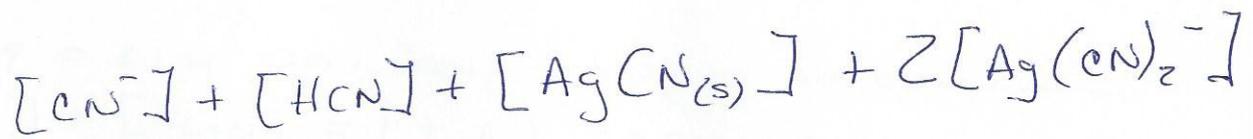
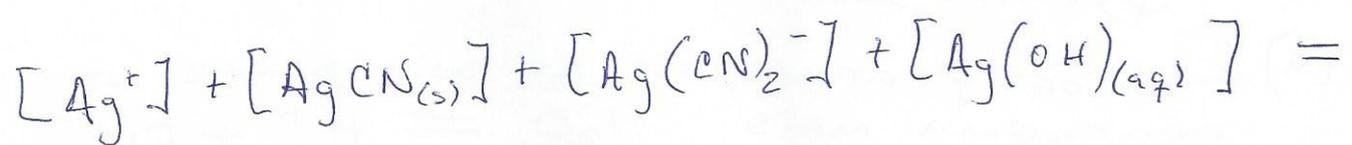
SUBSTITUINDO EM (B):

$$\begin{aligned} K_{ps} &= 2,2 \times 10^{-16} = [Ag^+] \cdot [CN^-] \\ &= (2,6 [CN^-]) [CN^-] \Rightarrow [CN^-] = 9,2 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

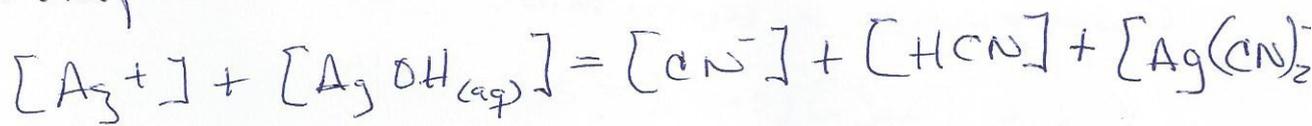
$$\begin{aligned} [Ag^+] &= K_{ps} / [CN^-] = 2,2 \times 10^{-16} / 9,2 \times 10^{-9} = \\ &= 2,39 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [HCN] &= 1,6 [CN^-] = 1,6 (9,20 \times 10^{-9}) = \\ &= 1,47 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

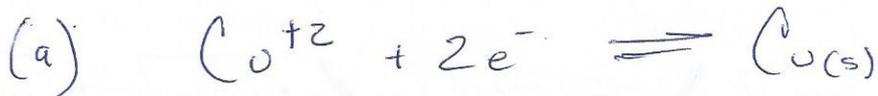
(b)



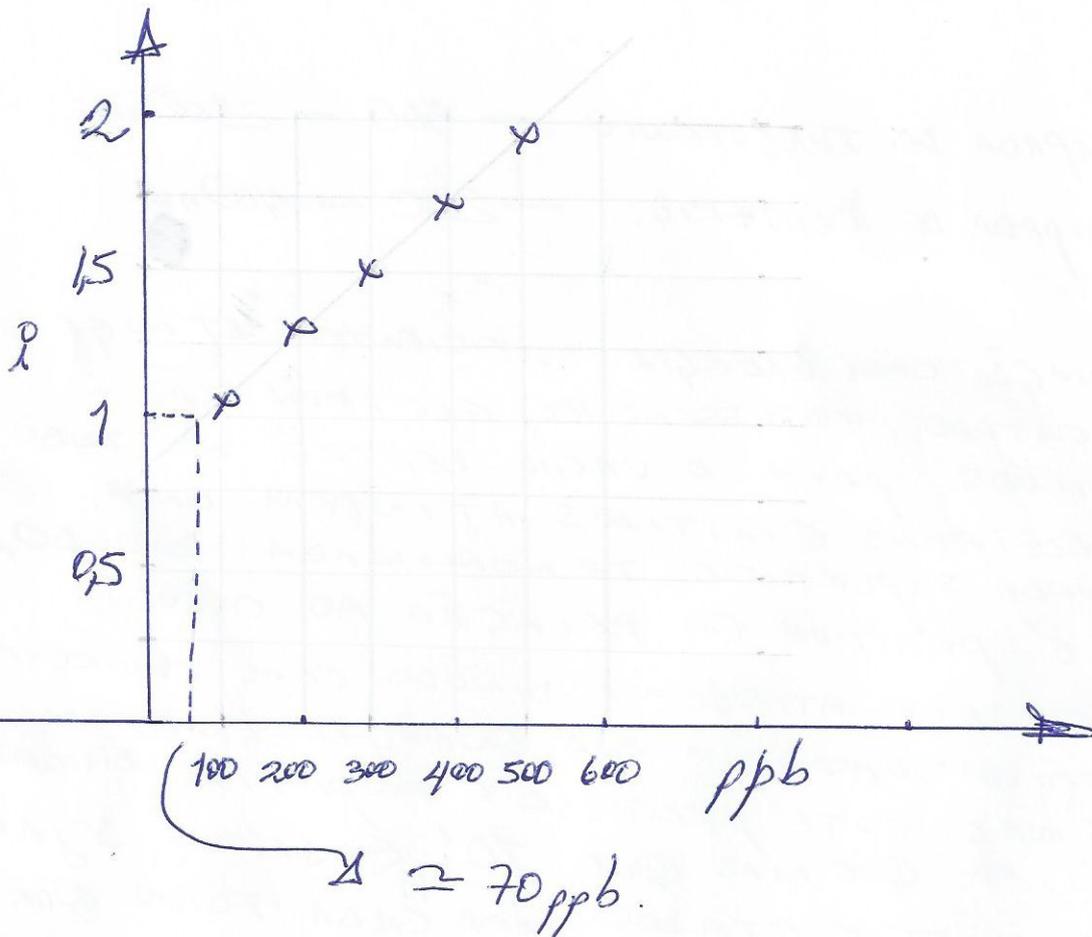
SIMPLIFICADA:



QUESTÃO 2

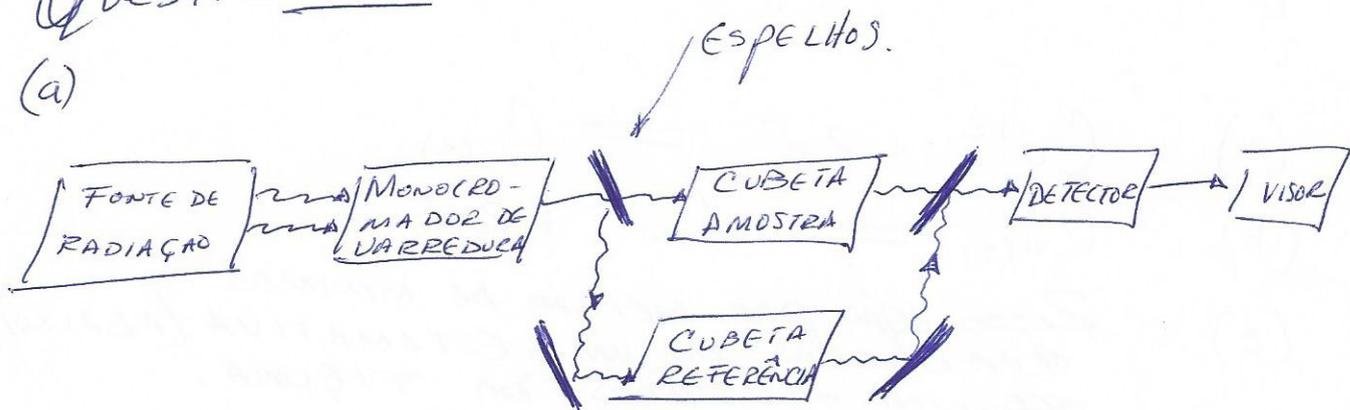


(c) Resolução por método de mínimos quadrados ou uma estimativa (abaixo), segundo os dados da figura.



QUESTÃO 3.

(a)



(b) LAMPADA DE TUNGSTENIO — 300 → 2500 nm.
LAMPADA DE DEUTERIO. — 200 → 400 nm

(c) RADIAÇÃO COM ENERGIA SUFICIENTE ATINGE UM CATODO FOTOSSENSIVEL, ELETRONS SÃO EMITIDOS PARA O VACUO DENTRO DO TUBO. OS ELETRONS EMITIDOS ATINGEM UMA SEGUNDA SUPERFICIE, DENOMINADA DINODO, QUE É POSITIVA EM RELAÇÃO AO CATODO. OS ELETRONS ATINGEM O DINODO COM ENERGIA CINÉTICA SUPERIOR A SUA ENERGIA CINÉTICA ORIGINAL. ESTE PROCESSO É REPETIDO DIVERSAS VEZES, ATÉ QUE MAS QUE 10^6 ELETRONS SEJAM FINALMENTE COLETADOS PARA CADA FOTON QUE ATINGIU A PRIMEIRA SUPERFICIE. DESSA MANEIRA INTENSIDADES DE RADIAÇÃO EXTREMAMENTE BAIXAS SÃO TRADUZIDAS EM SINAIS ELÉTRICOS MENSURÁVEIS.