

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

Código do Aluno: _____

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA

2º SEMESTRE DE 2017

INSTRUÇÕES

- ✓ Leia atentamente a prova.
- ✓ **DESLIGUE** os seus aparelhos eletrônicos durante a prova (celular, tablet etc.).

CANDIDATOS AO MESTRADO

- ✓ ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **OITO (08) QUESTÕES** respondidas no total.

CANDIDATOS AO DOUTORADO

- ✓ ESCOLHA **UMA (01) QUESTÃO DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Além dessas, ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE QUALQUER ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **SEIS (06) QUESTÕES** respondidas no total.

INDIQUE COM UM **(X)** A(S) QUESTÃO(ÕES) RESPONDIDA(S)

() QUESTÃO 4A

() QUESTÃO 4B

() QUESTÃO 4C

PARA USO EXCLUSIVO DA COMISSÃO DE ELABORAÇÃO DE PROVAS

Conferido por: _____ Data: _____

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

QUESTÃO 4A

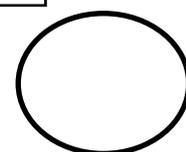
Um mol de gás ideal monoatômico ($C_{v,m} = 1,5 R$) passa do estado inicial A ($P_A = 3,0 \text{ atm}$, $V_A = 10 \text{ L}$) até o estado final B ($P_B = 0,50 \text{ atm}$, $V_B = 2,0 \text{ L}$) por meio de dois processos reversíveis diferentes:

- (i) Diminuição do volume sob pressão constante, seguida por uma diminuição de pressão sob volume constante;
- (ii) Diminuição da pressão sob volume constante, seguida de diminuição de volume sob pressão constante.

a) **Calcule** q , w , ΔU e ΔH para cada processo.

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

b) Se o gás executa o processo (i) e retorna ao estado inicial através do inverso do caminho (ii), qual o valor total de q , de w , de ΔU e ΔH ? Use os resultados calculados para mostrar quais propriedades calculadas representam função de estado. **Justifique.**



QUESTÃO 4B

Com o advento dos fulerenos, muitos pesquisadores direcionaram suas pesquisas em diversas áreas do conhecimento, para moléculas de carbono como C_{60} e C_{70} , que podem se cristalizar na forma cúbica de face centrada (CFC), como representado na figura abaixo. As diversas propriedades dessas moléculas permitem aplicações em células solares, liberação controlada de fármacos, entre outras. Muitas dessas aplicações dependem da modificação superficial dos fulerenos, uma estratégia metodológica que, muitas vezes, depende da termodinâmica de dissolução dessas moléculas em solventes aromáticos. Considere que a dissolução dos fulerenos envolva duas etapas; a primeira, de sublimação dessas moléculas (rompimento das interações entre as moléculas do soluto) e a segunda, a solvatação (estabelecimento de interações entre as moléculas do solvente e do soluto).

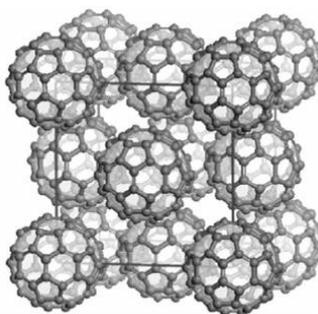


Figura: Estrutura CFC para o C_{60} e C_{70} .

| Fulereo - solvente | $\Delta_{\text{solv}}H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{sol}}S^\theta / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_f H^\theta(\text{sólido}) / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{sub}}H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|--------------------------------|---|---|---|--|
| C_{60} em 1,2-dimetilbenzeno | - 194,0 | - 87,7 | 2273,0 (C_{60}) _s | 182,0 (C_{60}) |
| C_{70} em 1,2-dimetilbenzeno | - 219,0 | - 99,3 | 2375,0 (C_{70}) _s | 200,0 (C_{70}) |

*solv = solvatação; sol = solução; f = formação; sub = sublimação.

Ref.: Mikhail V. Korobov et al., Calorimetric Studies of Solvates of C_{60} and C_{70} with Aromatic Solvents, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 1339-1346

Utilize os dados termodinâmicos listados para determinar:

a) a entalpia de solução ($\Delta_{\text{sol}}H^\theta$) para cada um dos fulerenos (C_{60} e C_{70}), em 1,2-dimetilbenzeno.

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

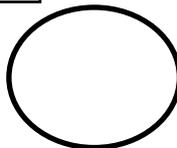
b) a variação da energia interna molar de solvatação ($\Delta_{\text{sol}}U^{\theta}$) para cada um dos fulerenos (C_{60} e C_{70}), em 1,2-dimetilbenzeno.

c) a variação da energia de Gibbs molar de solução ($\Delta_{\text{sol}}G^{\theta}$) envolvendo cada um dos fulerenos (C_{60} e C_{70}) e o solvente 1,2-dimetilbenzeno.

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

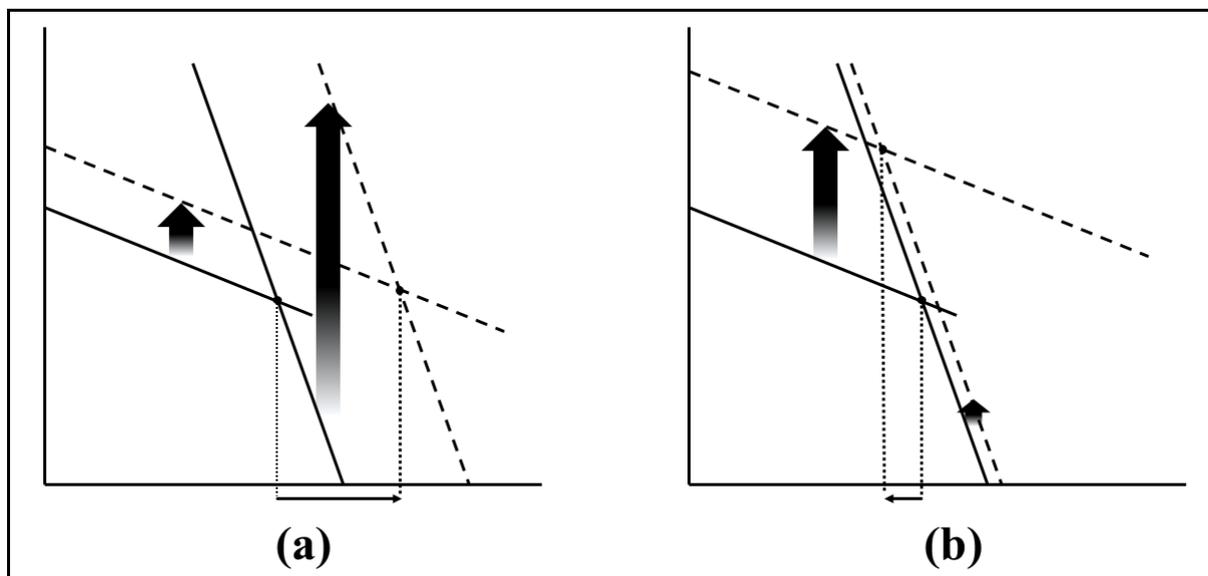
d) o calor envolvido na conversão de 1,0 mol de C_{60} (sólido) em C_{70} (sólido) nas condições padrão.

e) os valores de temperatura a partir da qual a dissolução tanto de C_{60} quanto de C_{70} , em 1,2-dimetilbenzeno, se torna espontânea termodinamicamente.



QUESTÃO 4C

A densidade da água demonstra um padrão anormal em relação às demais substâncias devido ao estabelecimento de 4 ligações de hidrogênio por molécula de água na estrutura do gelo (I). Esta característica permite que haja vida subaquática nas regiões mais frias do globo. A superfície congela e a camada de gelo formada isola a água abaixo desta, que permanece líquida. **Ao aplicar uma pressão sobre o gelo (I), sua temperatura de congelamento diminui.** Este comportamento pode ser visualizado em um dos gráficos abaixo. Com base nestes gráficos e em equações termodinâmicas adequadas, identifique para cada um deles:



a) o título dos eixos.

Responda nos próprios gráficos.

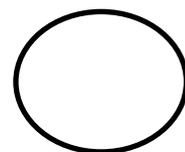
b) o estado físico associado a cada reta.

Responda nos próprios gráficos.

c) Associe os gráficos das letras (a) e (b) à “água” ou a uma “substância típica” e justifique termodinamicamente a frase: “**Ao aplicar uma pressão sobre o gelo (I), sua temperatura de congelamento diminui.**”

PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

d) **Construa** o diagrama de fases para a água pura se atentando para as inclinações de cada ramo de curva e reta, indicando também os estados físicos da água em cada região do diagrama. **Escolha** um ponto qualquer no diagrama de fases e calcule o número de graus de liberdade.



PROVA DE CONHECIMENTO EM FÍSICO-QUÍMICA – DQ/UFMG

TABELAS

Tabela 1. Unidades de pressão

| Nome | Símbolo | Valor |
|------------------------|---------|--|
| pascal | 1 Pa | 1 N m ⁻² , 1 kg m ⁻¹ s ⁻² |
| bar | 1 bar | 10 ⁵ Pa |
| atmosfera | 1 atm | 101,325 kPa |
| torr | 1 Torr | (101325/760) Pa = 133,322...Pa |
| milímetros de mercúrio | 1 mmHg | 133,322...Pa |

Tabela 02. Constante dos gases

| R | Unidade |
|--------------------------|--|
| 8,31447 | J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 8,20574x10 ⁻² | dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 8,31447x10 ⁻² | dm ³ bar K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 8,31447 | Pa m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 62,364 | dm ³ Torr K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 1,98721 | cal K ⁻¹ mol ⁻¹ |

FORMULÁRIO

| | |
|---|--|
| $pV = nRT \quad p_J = x_J p \quad x_J = \frac{n_J}{n}$ | $dS = dq_{rev} / T \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ |
| $Z = \frac{V_m}{V_m^0} \quad pV_m = RTZ$ | $\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{ts}}$ |
| $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ | $A = U - TS \quad G = H - TS$ |
| $dU = dq + dw \quad dU = C_V dT$ | $dU = TdS - pdV \quad dG = Vdp - SdT$ |
| $dw = -p_{ex} dV \quad w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ | $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ |
| $H = U + pV \quad dH = C_p dT$ | $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ |
| $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ | $\chi = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad p = p^* e^{-\chi}$ |
| $C_p - C_V = nR \quad \pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ | $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{ts} V} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \Delta_{fus} V}$ |
| $V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad c = C_{V,m} / R$ | $p = p^* + \frac{\Delta_{fus} H}{T^* \Delta_{fus} V} (T - T^*)$ |
| $p_f V_f^\gamma = V_i T_i^\gamma \quad \gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$ | $G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \Delta p$ |
| $\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$ | $G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f / p_i)$ |
| $F = C - P + 2$ | |

Tabela Periódica dos Elementos

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 | |
| 1 H 1,008 | 2 | | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 2 He 4,003 |
| 3 Li 6,941 | 4 Be 9,012 | | | | | | | | | | | 5 B 10,811 | 6 C 12,011 | 7 N 14,007 | 8 O 15,999 | 9 F 18,998 | 10 Ne 20,180 | |
| 11 Na 22,990 | 12 Mg 24,305 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al 26,982 | 14 Si 28,086 | 15 P 30,974 | 16 S 32,066 | 17 Cl 35,453 | 18 Ar 39,948 | |
| 19 K 39,098 | 20 Ca 40,078 | 21 Sc 44,956 | 22 Ti 47,88 | 23 V 50,942 | 24 Cr 51,996 | 25 Mn 54,938 | 26 Fe 55,845 | 27 Co 58,933 | 28 Ni 58,693 | 29 Cu 63,546 | 30 Zn 65,38 | 31 Ga 69,723 | 32 Ge 72,631 | 33 As 74,922 | 34 Se 78,971 | 35 Br 79,904 | 36 Kr 84,798 | |
| 37 Rb 84,468 | 38 Sr 87,62 | 39 Y 88,906 | 40 Zr 91,224 | 41 Nb 92,906 | 42 Mo 95,95 | 43 Tc 98,907 | 44 Ru 101,07 | 44 Rh 102,906 | 46 Pd 106,42 | 47 Ag 107,868 | 48 Cd 112,414 | 49 In 114,818 | 50 Sn 118,711 | 51 Sb 121,760 | 52 Te 127,6 | 53 I 126,904 | 54 Xe 131,29 | |
| 55 Cs 132,905 | 56 Ba 137,328 | 57-71 | 72 Hf 178,49 | 73 Ta 180,948 | 74 W 183,84 | 75 Re 186,207 | 76 Os 190,23 | 77 Ir 192,217 | 78 Pt 195,085 | 79 Au 196,967 | 80 Hg 200,592 | 81 Tl 204,383 | 82 Pb 207,2 | 83 Bi 208,980 | 84 Po 208,982 | 85 At 209,987 | 86 Rn 222,018 | |
| 87 Fr 223,020 | 88 Ra 226,025 | 89-103 | 104 Rf 261 | 105 Db 262 | 106 Sg 266 | 107 Bh 264 | 108 Hs 269 | 109 Mt 268 | 110 Ds 269 | 111 Rg 272 | 112 Cn 277 | 113 Uut | 114 Fl 289 | 115 Uup | 116 Lv 298 | 117 Uus | 118 Uuo | |

Série dos Lantanóides

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 57 La 138,905 | 58 Ce 140,116 | 59 Pr 140,908 | 60 Nd 144,243 | 61 Pm 144,913 | 62 Sm 150,36 | 63 Eu 151,964 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158,925 | 66 Dy 162,500 | 67 Ho 164,930 | 68 Er 167,259 | 69 Tm 168,934 | 70 Yb 173,055 | 71 Lu 174,967 |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|

Série dos Actinóides

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 89 Ac 227,028 | 90 Th 232,038 | 91 Pa 231,036 | 92 U 238,029 | 93 Np 237,048 | 94 Pu 244,064 | 95 Am 243,061 | 96 Cm 247,070 | 97 Bk 247,070 | 98 Cf 251,080 | 99 Es 254 | 100 Fm 257,095 | 101 Md 258,1 | 102 No 259,101 | 103 Lr 262 |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|