

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

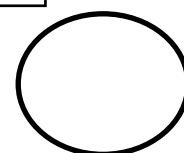
Um mol de gás ideal monoatômico ($C_{v,m} = 1,5 R$) passa do estado inicial A ($P_A = 3,0 \text{ atm}$, $V_A = 10 \text{ L}$) até o estado final B ($P_B = 0,50 \text{ atm}$, $V_B = 2,0 \text{ L}$) por meio de dois processos reversíveis diferentes:

- (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).

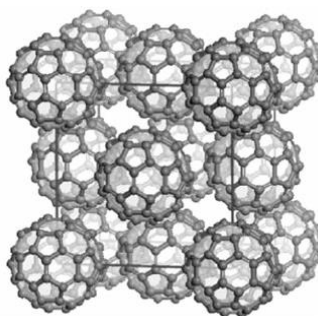


Figura: Estrutura CFC para o C_{60} e C_{70} .

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

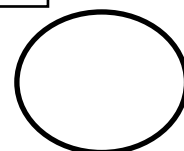
b) a variação da energia interna molar de solvatação ($\Delta_{\text{sol}}U^\theta$) para cada um dos fulerenos (C_{60} e C_{70}), em 1,2-dimetilbenzeno.

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

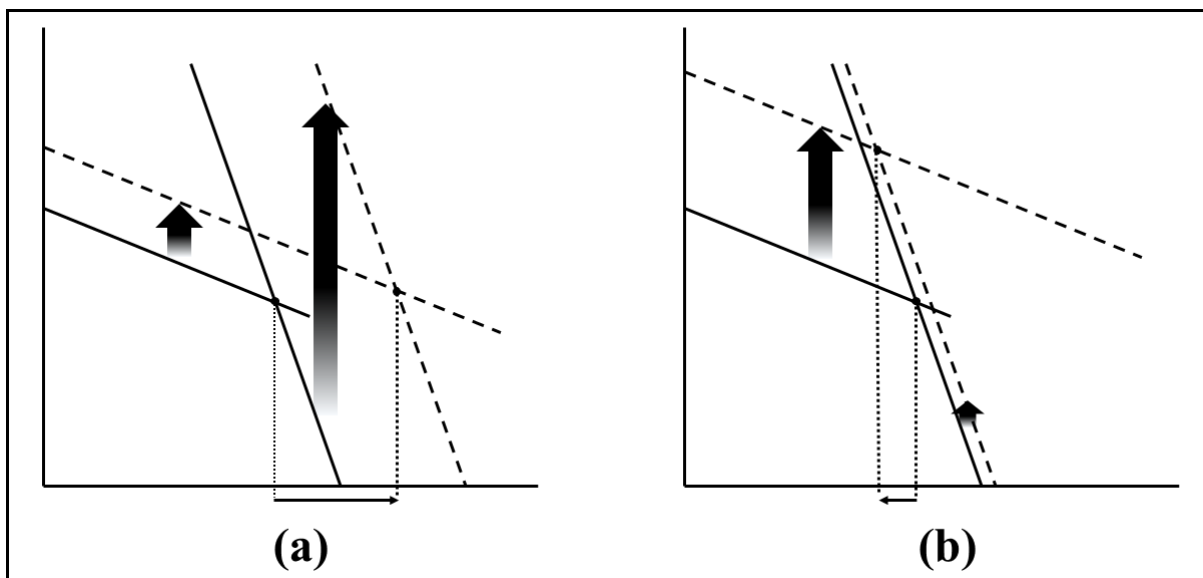
d) o calor envolvido na conversão de 1,0 mol de C_{60} (sólido) em C_{70} (sólido) nas condições padrão.

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.

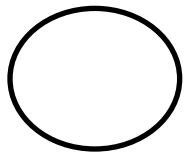
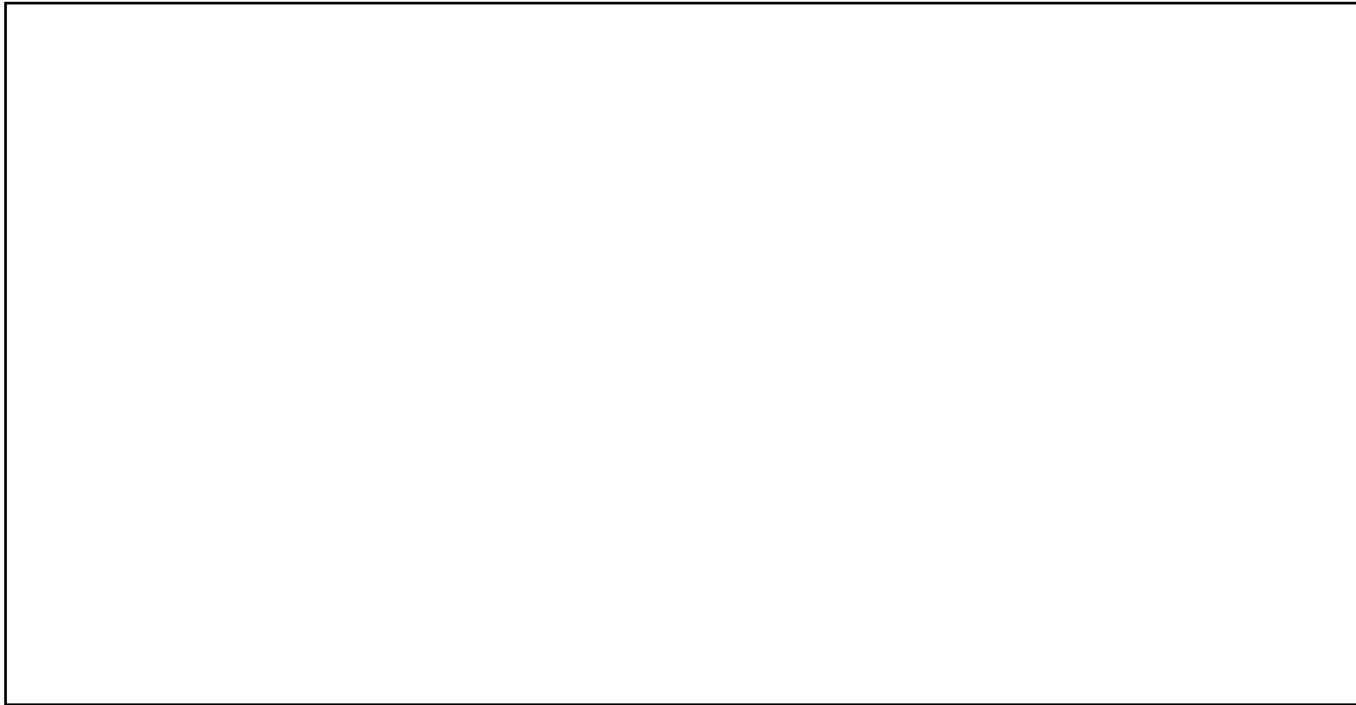
b) o estado físico associado a cada reta.

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
----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	-------------------------