



Centro de
Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação
Mestrado em Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Prova de Conhecimentos de Química		<u>Valor</u>
Código:	Data: 09/07/2012	10,0

CADERNO DE QUESTÕES

Instruções:

- *VOCÊ ESTÁ RECEBENDO UM CADERNO DE PROVA CONTENDO 10 (DEZ) QUESTÕES E 5 (CINCO) FOLHAS DE RESPOSTA QUE DEVERÃO SER IDENTIFICADAS COM O CÓDIGO ATRIBUÍDO E O NÚMERO DA QUESTÃO ESCOLHIDA.*
- *O CANDIDATO DEVERÁ ESCOLHER 5 (CINCO) QUESTÕES ENTRE AS 10 DISPONÍVEIS E A NOTA SERÁ ATRIBUÍDA ÀS QUESTÕES ESCOLHIDAS.*
- *RESOLVA CADA QUESTÃO NA FOLHA CORRESPONDENTE À MESMA NO **CADERNO DE RESPOSTAS** (NÃO SERÁ CONSIDERADA NENHUMA RESPOSTA ASSINALADA NO CADERNO DE QUESTÕES).*
- ***SOMENTE AS PRIMEIRAS CINCO QUESTÕES ESCOLHIDAS PELO CANDIDATO SERÃO CORRIGIDAS.***
- *A RESOLUÇÃO DA PROVA DEVE **OBRIGATORIAMENTE** SER REALIZADA À CANETA.*
- *É EXPRESSAMENTE PROIBIDO FAZER QUALQUER ANOTAÇÃO E/OU MARCA QUE PERMITA SUA IDENTIFICAÇÃO NAS DEMAIS FOLHAS DESTA PROVA.*

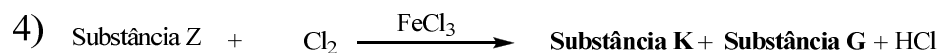
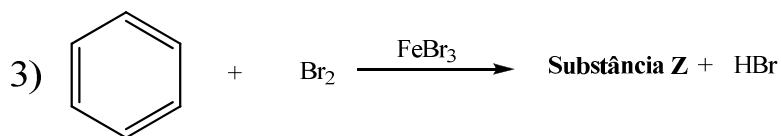
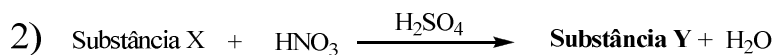
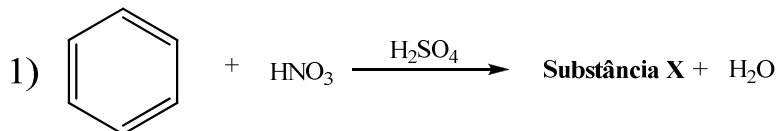
Questão 1

Uma solução contém 158,2 g/L de KOH e possui densidade igual a 1,13 g/mL. Um aluno, em um laboratório de pesquisa, deseja preparar uma solução 0,250 mol/kg de hidróxido de potássio a partir dessa solução. Qual massa de água e de KOH sólido devem ser adicionados à porção de 100,0 mL da solução inicial?

[Dados: Massa molar (g mol^{-1}): K = 39,10; O=16,00; H=1,01]

Questão 2:

Os quatro itens a seguir exemplificam reações de substituição aromática eletrofílica.



A) Desenhe a principal estrutura formada em cada item: **Substância X** (formada no item 1), **Substância Y** (formada no item 2), **Substância Z** (formada no item 3) e **Substâncias K e G** (formadas no item 4).

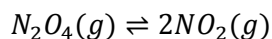
B) Com base no efeito do substituinte ligado ao anel aromático na orientação da posição do novo substituinte, explique a formação das substâncias **Y, K e G**.

Questão 3:

O grau de dissociação (α) é definido como a fração de reagente que se decompõe. Quando a quantidade de matéria inicial do reagente é n e a quantidade de matéria no equilíbrio é n_{eq} , então

$$\alpha = \frac{(n - n_{\text{eq}})}{n} \quad (1)$$

Faça o que se pede em cada item abaixo, quando o grau de dissociação definido acima for aplicado à reação abaixo, em um recipiente a volume constante.



- A) Utilizando a equação (1), determine a quantidade de matéria do N_2O_4 , no equilíbrio, assumindo que n é quantidade inicial desta substância.
- B) Determine a quantidade de matéria do N_2O_4 , no equilíbrio, assumindo que n é quantidade de matéria inicial desta substância, utilizando a equação (2) abaixo.

$$n_{i,eq} = n_{i,o} + \nu_i \xi \quad (2)$$

- C) Iguale as respostas obtidas nos dois primeiros itens (a e b) e determine a expressão da extensão da reação (ξ) em termos do grau de dissociação;
- D) Determine as frações em quantidade de matéria do N_2O_4 e NO_2 , no equilíbrio, em termos do grau de dissociação.
- E) Determine K_p° em termos de α , da pressão total P e de P° .
- F) Utilizando a equação obtida no item anterior, calcule a constante de equilíbrio K_p° sabendo que o grau de dissociação do N_2O_4 em NO_2 é 0,167 a 298 K e pressão total de 1 atm.

[Dados: $P^\circ = 1 \text{ bar}$; $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$]

Questão 4:

Um Químico deseja preparar 500 mL de uma solução 0,20 mol/L de HCl. No laboratório só está disponível o reagente comercial PA que possui as seguintes especificações (Teor 37% m/m; densidade 1,18 g/mL). Responda:

- A) Qual o volume de ácido clorídrico concentrado (reagente comercial) necessário para preparar 500 mL da solução 0,20 mol/L de HCl?
- B) Sabendo-se que a solução de HCl 0,20 mol/L foi padronizada pela reação com $MgCO_3$, calcule a massa de carbonato que deve ser utilizada, considerando que o volume de titulante gasto para alcançar o ponto final com alaranjado de metila como indicador, deve ser no máximo de 25,00 mL.

[Dados: Massa Molar g mol^{-1} (HCl) = 36,46; ($MgCO_3$) = 84,31 g mol^{-1}]

Questão 5:

A manutenção de pH em determinado valor é fundamental em diversos processos químicos. Para essa finalidade usa-se uma solução tampão. Considerando que se deseja preparar 250,0 mL de solução tampão de pH 6,0 a partir de soluções aquosas em concentração 0,50 mol/L para os ácidos e bases e o reagente comercial para o sal, apresentadas no quadro abaixo, descreva como seria feito o preparo dessa solução.

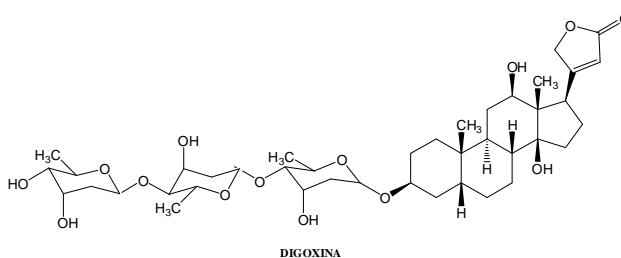
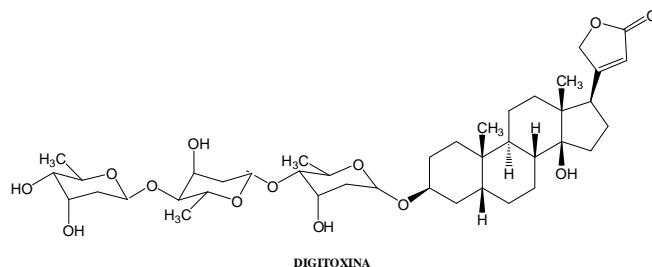
Substância	Fórmula	pKa1	pKa2
Ácido benzóico	C_6H_5COOH	4,20	
Ácido acético	CH_3COOH	4,74	
Bicarbonato de sódio	$NaHCO_3$	6,36*	10,33*
Ácido clorídrico	HCl	---	---
Hidróxido de sódio	NaOH	---	---

*Constantes relativas ao H_2CO_3

[Dados: Massa Molar ($NaHCO_3$) = 84,00 g mol^{-1}]

Questão 6:

A planta *Digitalis purpurea* é fonte de digitoxina e a planta *Digitalis lanata* é fonte de digoxina, cujas estruturas estão esquematizadas abaixo:



Estas duas substâncias são chamadas de glicosídeos cardíacos e estruturalmente são compostas por duas partes: açúcar e um núcleo esteroidal chamado de aglicona.

Com as informações fornecidas, pede-se:

- Sabendo que substâncias mais lipofílicas possuem absorção gastrointestinal maior e mais rápida em relação a substâncias mais hidrofílicas, analise a diferença de absorção gastrointestinal (GI) entre digitoxina e digoxina, levando-se em conta o coeficiente de partição e a estrutura química.
- Observando a estrutura química da aglicona da digoxina, discorra sobre quais grupos químicos conferem características polares e apolares nesta molécula.

[Dados: O coeficiente de partição (P) no sistema CHCl_3 :16% CH_3OH aquoso da digitoxina (96,5) é maior que o da digoxina (81,5)].

Questão 7:

A titulação é uma técnica analítica muito empregada para determinação da concentração ou teor de diferentes substâncias. Um farmacêutico realizou a análise de ácido acetilsalicílico (AAS) contido em um comprimido do medicamento aspirina de massa total de 600mg. A volumetria ácido-base foi empregada para esta finalidade utilizando uma solução de NaOH.

- Na padronização da solução alcalina foi utilizado 0,7214 g do padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) dissolvido em água. A titulação foi realizada utilizando o indicador fenolftaleína, a qual teve o ponto final em 36,20 mL. Calcule a concentração da solução titulante.
- Segundo o fabricante, cada comprimido possui 500 mg de AAS ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$). Na análise do medicamento, uma amostra de 0,1012 g

consumiu 4,80 mL da solução padronizada de NaOH (**item A**) para obtenção do ponto final da titulação com o indicador fenolftaleína. Calcule a porcentagem (%m/m) de AAS no comprimido e compare com o valor especificado pelo fabricante.

[Dados: massa molar do AAS = 180,14 g/mol; massa molar do biftalato de potássio = 204,22 g/mol]

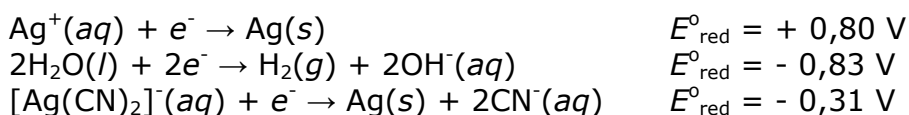
Questão 8:

A lei de velocidade para a reação $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 6 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Se}_{(\text{s})} + 2\text{I}_3^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ é $v = k [\text{H}_2\text{SeO}_3] [\text{I}^-]^3 [\text{H}^+]^2$ com $k = 5 \times 10^5 \text{ L}^5/\text{mol}^5 \text{ s}$. Responda;

- Qual é a velocidade inicial quando $[\text{H}_2\text{SeO}_3]_0 = 0.020 \text{ mol/L}$; $[\text{I}^-]_0 = 0.120 \text{ mol/L}$ e $[\text{H}^+]_0 = 0.010 \text{ mol/L}$?
- Qual é o reagente limitante?
- Qual a massa de selênio produzida quando a mistura tem volume inicial total igual a 1 L?

Questão 9:

Considere as seguintes semi-reações:



Pede-se:

- A reação de redução do íon prata (I) em água e do íon complexo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ em água são espontâneas? Justifique a sua resposta.
- Qual o estado de oxidação da prata no íon complexo? A respeito dos resultados do item (A), comente, além da diferença de potencial das reações, porque o íon $\text{Ag}(\text{I})$ em água é mais facilmente reduzido a prata metálica em relação a reação do íon complexo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ em água.
- Quais os tipos de ligações químicas que são responsáveis pela formação do complexo $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? Represente a estrutura de Lewis do íon cianeto (CN^-) e calcule as cargas formais de cada átomo.

[Dados: $f = V - L - 1/2P$; onde: f = carga formal; V = número de elétrons de valência no átomo livre; L = número de elétrons presentes nos pares isolados; P = número de elétrons compartilhados. Configuração eletrônica no estado fundamental: C: $[\text{He}] 2s^2 2p^2$; N: $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. $E^\circ = E^\circ_{\text{red}}$ (Processo de redução) - E°_{red} (Processo de oxidação)]

Questão 10:

O complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ possui dois isômeros estruturais, o isômero "cis" apresenta uma coloração violeta e o isômero "trans" uma coloração verde.

- Represente as estruturas dos isômeros "cis" e "trans" do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. A partir das representações estruturais, determine o número de coordenação destes complexos e o número de oxidação nos centros metálicos.

- B) Podemos diferenciar alguns isômeros a partir da reação de um determinado complexo com excesso de nitrato de prata. Deste modo, **determine** qual produto será precipitado a partir da reação de $5,00 \times 10^{-3}$ mol do complexo $cis\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ com excesso de nitrato de prata. Calcule a quantidade em **massa** (g) do produto precipitado. **Descreva** também a equação balanceada desta reação.
- C) Como visto anteriormente, o complexo $cis\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ possui uma coloração violeta e o complexo $trans\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ apresenta uma coloração verde. Foram obtidos os espectros de absorção eletrônica na região do visível de ambos complexos. Qual a região do espectro visível ocorrerá a absorção de maior intensidade (transição d-d) em cada complexo?
- D) A partir da Teoria de ácido e base de Lewis, os reagentes utilizados na formação do complexo $trans\text{-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ são cloreto de cobalto (III) hexahidratado e amônia aquosa. Classifique os reagentes conforme a Teoria de Lewis e justifique suas escolhas.

[Dados: Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} = 233,41$; $\text{AgNO}_3 = 169,87$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3 = 259,96$; $\text{AgCl} = 143,32$]

