



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: 08/07/2013 | 10,0         |

# CADERNO DE QUESTÕES

## Instruções:

- *VOCÊ ESTÁ RECEBENDO UM CADERNO DE PROVA CONTENDO **08** (OITO) QUESTÕES E **05** (CINCO) FOLHAS DE RESPOSTA QUE DEVERÃO SER IDENTIFICADAS COM O CÓDIGO ATRIBUÍDO E O NÚMERO DA QUESTÃO ESCOLHIDA.*
- *O CANDIDATO DEVERÁ ESCOLHER **05** (CINCO) QUESTÕES ENTRE AS **08** (OITO) DISPONÍVEIS E A NOTA SERÁ ATRIBUÍDA ÀS QUESTÕES ESCOLHIDAS.*
- *RESOLVA CADA QUESTÃO NA FOLHA CORRESPONDENTE (UMA QUESTÃO POR FOLHA) AO **CADERNO DE RESPOSTAS** (**NÃO SERÁ CONSIDERADA NENHUMA RESPOSTA ASSINALADA NO CADERNO DE QUESTÕES**).*
- ***SOMENTE AS PRIMEIRAS CINCO QUESTÕES ESCOLHIDAS PELO CANDIDATO SERÃO CORRIGIDAS.***
- *CASO HAJA MAIS DE **UMA QUESTÃO RESPONDIDA** POR FOLHA, SOMENTE A **PRIMEIRA** QUESTÃO SERÁ CORRIGIDA.*
- *A RESOLUÇÃO DA PROVA DEVE **OBRIGATORIAMENTE** SER REALIZADA A CANETA.*
- *É EXPRESSAMENTE **PROIBIDO** FAZER QUALQUER ANOTAÇÃO E/OU MARCA QUE PERMITA SUA IDENTIFICAÇÃO NAS DEMAIS FOLHAS DESTA PROVA.*

### Questão 1

Todos os gases se misturam espontaneamente, pois as moléculas de um gás (A) podem se misturar com as moléculas de outro gás (B). Assim, usando o conceito de potencial químico e energia de Gibbs demonstre que a mistura de gases perfeitos é um processo termodinamicamente espontâneo.

### Questão 2

Um dos órgãos mais impressionante dos seres humanos é o cérebro, o qual está sempre funcionando sem parar, dia a pós dia, até a morte do indivíduo. Em média o cérebro humano opera com aproximadamente 30 W quando está trabalhando arduamente, por exemplo, quando um aluno está fazendo a prova para ingresso no programa de pós-graduação em química. Assim, um estudante nestas condições precisa consumir que massa de açúcar na forma de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) para sustentar essa potência durante o tempo de 3 horas? **Demonstre os cálculos.**

### Questão 3

A reação do but-2-eno com HBr forma um produto de adição. Estudos de cinética desta reação estão resumidos na Tabela 01, onde foram variadas as concentrações dos reagentes.

**Tabela 01.** Dados de velocidade de reação do but-2-eno com HBr a 25 °C.

| Experimento | $[C_4H_8]$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $[HBr]$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | Velocidade inicial (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| 1           | 0,100                             | 0,100                          | $4,00 \times 10^{-5}$                                      |
| 2           | 0,100                             | 0,200                          | $8,00 \times 10^{-5}$                                      |
| 3           | 0,200                             | 0,200                          | $16,0 \times 10^{-5}$                                      |

Utilizando-se os dados da tabela, pergunta-se:

- Com base na lei de velocidade para a reação, qual a molecularidade desta reação de adição? Qual o valor da constante de velocidade a 25 °C?
- Sabendo-se que esta reação ocorre em duas etapas e que, a primeira delas é a etapa lenta. Encontre a energia de ativação para essa etapa determinante da

velocidade, sendo o valor da constante de velocidade a 80 °C de  $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- c) Dê o mecanismo e esboce o gráfico de energia para esta reação.
- d) O(s) produto(s) formado(s) possui(em) algum tipo de isomeria? **Justifique sua resposta.**

#### **Questão 4**

Com relação as reações de substituição eletrofílica aromática, os derivados cloro-nitrobenzenos podem ser preparados a partir da cloração do nitrobenzeno ou pela nitração do clorobenzeno. Neste caso, as duas reações resultariam nos mesmos produtos de substituição? Quais o(s) produto(s) formado(s)? **Justifique sua resposta.**

#### **Questão 5**

Podemos diferenciar alguns isômeros a partir da reação de um determinado complexo com excesso de nitrato de prata.

- a) Deste modo, **prediga** se a reação de  $2,50 \times 10^{-3}$  mol do complexo *trans*- $[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  com excesso de nitrato de prata poderia formar cloreto de prata como precipitado? **Justifique sua resposta.** A partir desta informação calcule a quantidade em **massa** (g) esperada deste precipitado (AgCl).
- b) O complexo de fórmula geral  $[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  pode apresentar quais tipos de isômeros (isômeros de ligação, coordenação, geométricos e ópticos)? **Represente** também os pares destes isômeros.
- c) Qual a configuração eletrônica ( $t_{2g}^x e_g^y$ ) e o número de elétrons desemparelhados no complexo  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , considere apenas os elétrons de fronteira do átomo de manganês.
- d) (d) A partir da fórmula química dos complexos *trans*- $[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , você esperaria que a condutividade molar destes complexos tenham valores próximos. **Justifique sua resposta.**

### Questão 6

Temos o seguinte complexo de ferro –  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ . Quando 3,500 g deste complexo é aquecido, obtém-se 1,268 g de água e 1,248 g de gás cloro.

- Calcule** quantas moléculas de água estão presentes na fórmula deste complexo.
- Com base na resposta correta do item (a), quais os tipos de ligações químicas são responsáveis pela formação deste complexo? Este mesmo complexo pode apresentar interações intermoleculares, qual a principal interação intermolecular presente neste complexo e esboce-a.
- A reação do complexo do item (a) com o tiocianato de sódio ( $\text{NaSCN}$ ) em meio aquoso pode formar o complexo  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]$ . Deste modo, de acordo com a **Teoria** de ácido e base de **Lewis**, os reagentes utilizados na formação do complexo  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]$  {complexo do item (a) e o ligante tiocianato de sódio} seriam classificados como ácidos ou bases? **Justifique sua resposta.**

### Questão 7

Quantos mililitros de uma solução  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$  devem ser adicionados a 50,0 mL de ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ )  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , para obtermos uma solução tampão, cujo pH seja igual a 4,00?

### Questão 8

Considere uma solução saturada com  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  de acordo com o equilíbrio a seguir:



**Explique** como a quantidade de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sólido em equilíbrio seria afetada em cada uma das seguintes situações?

- Adição de mais água;
- Adição de  $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ;
- Adição de  $\text{NaNO}_3(\text{s})$ ;
- Adição de  $\text{NaCl}(\text{s})$ .

**Dados:**

$\Delta G = - 2828 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de glicose oxidada;  $W = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$ ;

- Classificação dos ligantes seguindo as grandezas relativas do **Desdobramentos de campo ligante** que ( $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < < < < \text{CN}^-$ ). Por exemplo: o íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ) é classificado como um ligante de campo **forte** e o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) um ligante de campo **fraco**;

- Classificação das interações intermoleculares (segundo grandezas relativas de energia):  $E(\text{Ligação de hidrogênio}) > E(\text{Dipolo-Dipolo}) > E(\text{Dipolo-Dipolo induzido}) > E(\text{Dipolo induzido-Dipolo induzido})$ ;

$K_a (\text{HCOOH}) = 1,8 \times 10^{-4}$ ;  $K_{ps} (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \times 10^{-5}$ ;  $K_{ps} (\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ ;

**Tabela Periódica dos Elementos**

|                   |                   |                   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                  |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1<br>1A           |                   |                   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                  | 18<br>O           |
| 1<br>H<br>1,0     | 2<br>2A           |                   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13<br>3A          | 14<br>4A          | 15<br>5A          | 16<br>6A          | 17<br>7A         | 2<br>He<br>4      |
| 3<br>Li<br>6,9    | 4<br>Be<br>9      |                   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10,8    | 6<br>C<br>12      | 7<br>N<br>14      | 8<br>O<br>16      | 9<br>F<br>19     | 10<br>Ne<br>20,2  |
| 11<br>Na<br>23    | 12<br>Mg<br>24,3  | 3<br>3B           | 4<br>4B           | 5<br>5B           | 6<br>6B          | 7<br>7B           | 8<br>7B           | 9<br>7B           | 10<br>7B          | 11<br>1B          | 12<br>2B          | 13<br>Al<br>27    | 14<br>Si<br>28,1  | 15<br>P<br>31     | 16<br>S<br>32,1   | 17<br>Cl<br>35,5 | 18<br>Ar<br>39,9  |
| 19<br>K<br>39,1   | 20<br>Ca<br>40,1  | 21<br>Sc<br>45    | 22<br>Ti<br>47,9  | 23<br>V<br>50,9   | 24<br>Cr<br>52   | 25<br>Mn<br>54,9  | 26<br>Fe<br>55,8  | 27<br>Co<br>58,9  | 28<br>Ni<br>58,7  | 29<br>Cu<br>63,5  | 30<br>Zn<br>65,4  | 31<br>Ga<br>69,7  | 32<br>Ge<br>72,6  | 33<br>As<br>74,9  | 34<br>Se<br>79    | 35<br>Br<br>79,9 | 36<br>Kr<br>83,8  |
| 37<br>Rb<br>85,5  | 38<br>Sr<br>87,6  | 39<br>Y<br>88,9   | 40<br>Zr<br>91,2  | 41<br>Nb<br>92,9  | 42<br>Mo<br>95,9 | 43<br>Tc<br>97    | 44<br>Ru<br>101,1 | 45<br>Rh<br>102,9 | 46<br>Pd<br>106,4 | 47<br>Ag<br>107,9 | 48<br>Cd<br>112,4 | 49<br>In<br>114,8 | 50<br>Sn<br>118,7 | 51<br>Sb<br>121,8 | 52<br>Te<br>127,6 | 53<br>I<br>126,9 | 54<br>Xe<br>131,3 |
| 55<br>Cs<br>132,9 | 56<br>Ba<br>137,3 | 57<br>La<br>138,9 | 72<br>Hf<br>178,5 | 73<br>Ta<br>180,9 | 74<br>W<br>183,8 | 75<br>Re<br>186,2 | 76<br>Os<br>190,2 | 77<br>Ir<br>192,1 | 78<br>Pt<br>195,1 | 79<br>Au<br>197   | 80<br>Hg<br>200,6 | 81<br>Tl<br>204,4 | 82<br>Pb<br>207,2 | 83<br>Bi<br>209   | 84<br>Po<br>209   | 85<br>At<br>210  | 86<br>Rn<br>222   |
| 87<br>Fr<br>223   | 88<br>Ra<br>226   | 89<br>Ac<br>227   |                   |                   |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                  |                   |

|                   |                   |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                  |                  |
|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 58<br>Ce<br>140,1 | 59<br>Pr<br>140,9 | 60<br>Nd<br>144,2 | 61<br>Pm<br>145 | 62<br>Sm<br>150,4 | 63<br>Eu<br>152 | 64<br>Gd<br>157,3 | 65<br>Tb<br>158,9 | 66<br>Dy<br>162,5 | 67<br>Ho<br>164,9 | 68<br>Er<br>167,3 | 69<br>Tm<br>168,9 | 70<br>Yb<br>173  | 71<br>Lu<br>175  |
| 90<br>Th<br>232   | 91<br>Pa<br>231   | 92<br>U<br>238    | 93<br>Np<br>237 | 94<br>Pu<br>242   | 95<br>Am<br>247 | 96<br>Cm<br>247   | 97<br>Bk<br>247   | 98<br>Cf<br>251   | 99<br>Es<br>252   | 100<br>Fm<br>257  | 101<br>Md<br>258  | 102<br>No<br>259 | 103<br>Lr<br>260 |