



Universidade Federal
do Espírito Santo

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

Prova de Conhecimentos de Química – Curso de Doutorado

CÓDIGO:

Data: 07/07/2014

Valor

10,0

CADERNO DE QUESTÕES

Instruções:

- VOCÊ ESTÁ RECEBENDO UM CADERNO DE PROVA CONTENDO **12 (DOZE) QUESTÕES E 8 (OITO) FOLHAS DE RESPOSTA QUE DEVERÃO SER IDENTIFICADAS COM O CÓDIGO ATRIBUÍDO A VOCÊ E O NÚMERO DA QUESTÃO ESCOLHIDA.**
- O CANDIDATO DEVERÁ ESCOLHER **8 (OITO) QUESTÕES ENTRE AS 12 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 OITO QUESTÕES ESCOLHIDAS PELO CANDIDATO SERÃO CORRIGIDAS.**
- 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:

(a) Um barômetro com secção transversal de área igual a $1,00 \text{ cm}^2$ mede uma pressão de $76,0 \text{ cm}$ de mercúrio ao nível do mar. A pressão exercida por essa coluna de mercúrio é igual a pressão exercida por todo o ar acima de uma área de 1 cm^2 na superfície da Terra. Dado que a densidade do mercúrio é $13,6 \text{ g/cm}^3$ e que o raio médio da Terra é 6.371 km , **calcule** a massa total, em quilogramas, da atmosfera da Terra. Considere a Terra como uma esfera. A área de uma superfície esférica é $4\pi r^2$, em que r é o raio da esfera.

(b) Em média, cada respirada nossa, **ao nível do mar**, contém moléculas exaladas em algum momento por Linus Carl Pauling (1901-1994). Calcule o número total de moléculas na atmosfera sabendo que a massa molar do ar é $29,0 \text{ g/mol}$.

(c) Supondo que o volume de cada respirada (inalada ou exalada) é 500 mL , calcule o número de moléculas exaladas em cada respirada a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, que é a temperatura do corpo.

(d) Se o tempo de vida de Pauling foi de 93 anos e 6 meses, quantas moléculas ele exalou nesse período? Considere que uma pessoa, em média, respira 12 vezes por minuto.

DADOS: $N_A = 6,022/\text{mol}$; $R = 0,08206 \text{ atm.L/mol.K}$; $T/K = t/^\circ\text{C} + 273$

Questão 2:

(a) Qual a solubilidade molar do carbonato de prata em água pura, a 25°C ?

(b) Qual a concentração de NH_3 deve ser ajustada na solução para que a solubilidade molar do Ag_2CO_3 seja igual a $0,10 \text{ mol/L}$?

DADOS: $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,10 \cdot 10^{-12}$

$K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1,70 \cdot 10^7$

Questão 3:

Alfred Werner sintetizou diversos compostos de cobalto(III) entre eles o **complexo A** (fórmula proposta por Werner – $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$). Ele observou que poderia determinar a quantidade de cloreto livre neste complexo a partir da sua reação com excesso de nitrato de prata.

(a) Considerando que a reação de $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ do **complexo A** com excesso de nitrato de prata forma $0,717 \text{ g}$ de cloreto de prata como precipitado, **determine** a formulação apropriada do complexo A (conforme nomenclatura de compostos de coordenação).

(b) O complexo A pode reagir com nitrito de sódio (NaNO_2) formando o **complexo B** (não ocorre alteração no número de oxidação do cobalto) pela substituição do(s) grupo(s) cloro por grupo(s) nitrito (ONO). **Determine** a formulação apropriada do **complexo B**, **represente** as estruturas de Lewis para as formas contribuintes para o íon nitrito (ONO^-) e **calcule** suas respectivas cargas formais. **Justifique a sua resposta.**

(c) Quais as configurações eletrônicas ($t_{2g}^x e_g^y$) e o número de elétrons desemparelhados nos complexos A e B, considere apenas os elétrons de fronteira do átomo de cobalto. Considere também que ambos ligantes destes complexos são ligantes de campo fraco.

(d) O complexo A apresenta um valor de desdobramento do campo ligante (Δ_o) de 210 kJ.mol^{-1} . Qual é a cor esperada deste complexo. **Justifique a sua resposta.**

DADOS:

$$\Delta_o = N_a h c / \lambda$$

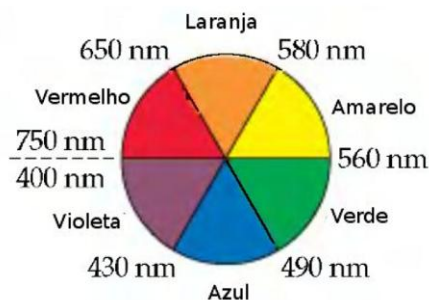
$$N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1};$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s};$$

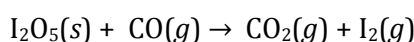
$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1};$$

$$f = V - L - 1/2P$$

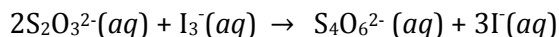
f = carga formal; V = número de elétrons de valência no átomo livre; L = número de elétrons presentes nos pares isolados; P = número de elétrons compartilhados

**Questão 4:**

Monóxido de carbono é um poluente ambiental que deve ser controlado nas emissões industriais. A legislação estabelece que o teor máximo de CO deva ser 50 mg.L⁻¹. Uma amostra de ar coletada da vizinhança de um forno doméstico foi analisada. Uma amostra, 25,0 L, foi passada através de pentóxido de iodo a 150 °C, no qual CO foi convertido em CO₂ e uma quantidade equivalente de I₂ foi produzida, segundo a equação química não balanceada:



O I₂ foi coletado em uma solução de KI, produzindo I₃⁻ o qual reagiu com 7,76 mL de Na₂S₂O₃ 0,00221 mol L⁻¹, segundo a equação iônica:



O ar desse local atende à legislação? **Justifique sua resposta com cálculos.**

Questão 5:

A variação de entropia para a mudança reversível do estado de um gás perfeito, num processo isotérmico, é determinada pela relação:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(a) Para um processo reversível, a 25 °C calcule a quantidade de energia, na forma de calor, quando 0,5 mol de um gás ideal sofre uma expansão isotérmica de um volume inicial de 10,0 L para um volume final de 75,0 L.

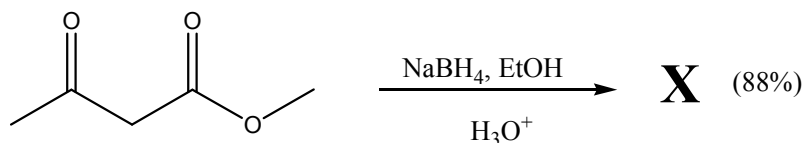
(b) Calcule a variação de entropia para este processo.

(c) Uma amostra de 8,5 mol de um gás ideal, nas mesmas condições citadas no item (a), é comprimida isotermicamente para um volume final que é $\frac{1}{8}$ de seu volume inicial. Calcule a variação de entropia.

DADO: R = 8,314 J/mol.K

Questão 6:

Conforme o esquema reacional exemplificado responda:



(a) Qual a estrutura do composto **X**?

(b) Sabendo que as reações de aldeídos e cetonas com LiAlH_4 e NaBH_4 são adições nucleofílicas ao grupo carbonila, qual é o nucleófilo nestas reações?

(c) Discuta, brevemente, as vantagens e as desvantagens de se usar borohidreto de sódio (NaBH_4) ou hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) em reduções de cetonas para álcoois.

Questão 7:

A efedrina ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$) é uma base orgânica fraca usada como descongestionante nasal. Qual o pH de uma solução preparada pela mistura de 0,495 g de efedrina com 15,0 mL de HCl 0,2 mol/L e diluição final com água destilada para 50,0 mL?

DADO:	$K_b (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}) = 1,39 \cdot 10^{-4}$
--------------	--

Questão 8:

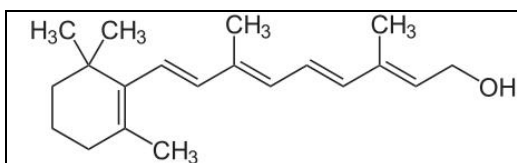
Íons isoeletrônicos são aqueles que possuem o mesmo número de elétrons, logo, o número de níveis de energia é o mesmo. A diferença está apenas no número atômico (carga nuclear) dos íons. Quanto maior o número atômico, maior será a carga nuclear efetiva e a atração do núcleo em relação à camada mais externa. Isto implica em maior força de atração e menor raio. Partindo deste princípio responda as questões abaixo:

(a) Dentre os íons O^{2-} , F^{-} , Mg^{2+} e Al^{3+} , identifique qual **não** é isoeletrônico. **Justifique sua resposta.**

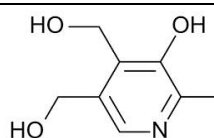
(b) Entre os íons isoeletrônicos do item (a), qual possui o maior **raio iônico**? **Justifique sua resposta.**

(c) Levando-se em consideração as estruturas químicas das vitaminas A e B₆, explique em função das interações intermoleculares em qual meio (água ou hexano) essas vitaminas irão se solubilizar.

Vitamina A

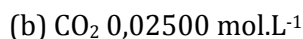
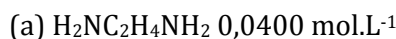


Vitamina B₆



Questão 9:

Calcular o pH das seguintes soluções aquosas a 25 °C:



Para cada solução acima é necessário escrever as equações químicas de ionização em meio aquoso.

DADOS:

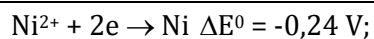
Substância	Constantes de Ionização a 25 °C	
Água	1,0x10 ⁻¹⁴	
Etilenodiamina	8,5x10 ⁻⁵	7,0x10 ⁻⁸
Ácido Carbônico	4,5x10 ⁻⁷	4,7x10 ⁻¹¹

Questão 10:

Uma célula galvânica é construída com dois eletrodos de níquel. Numa semi-célula um eletrodo de níquel é imerso numa solução de Ni^{2+} 0,01 mol/L e em outra semi-célula um eletrodo de níquel é imerso numa solução de Ni^{2+} 2,0 mol/L. As semi-células estão conectadas através de uma ponte salina contendo KNO_3 e os eletrodos de níquel estão conectados num voltímetro. Para a célula galvânica:

- calcular a diferença de potencial (ΔE).
- escrever a reação anódica e a catódica.
- calcular a energia livre de Gibbs.
- fazer a representação esquemática de barras.

DADOS:

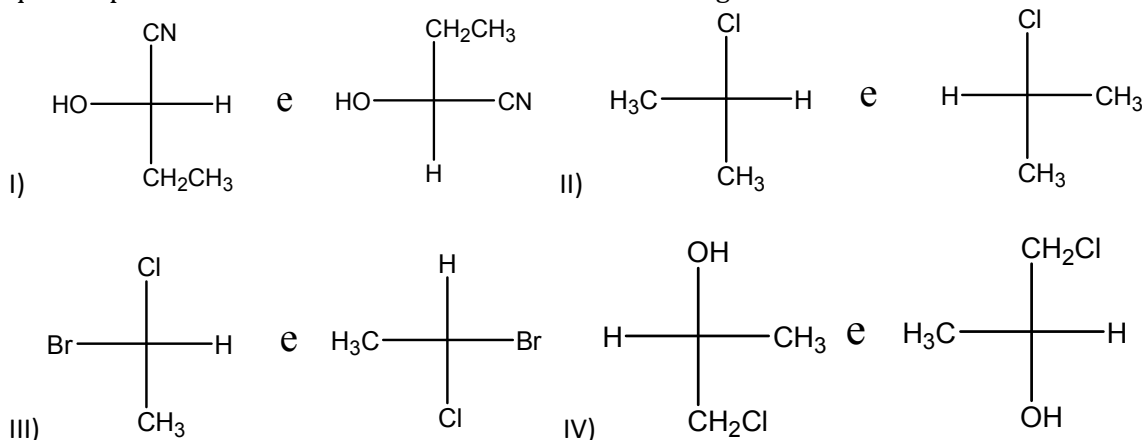


$$F = 96.500 \text{ C/mol}$$

Questão 11:

Sobre estereoquímica responda:

(a) Quais dos seguintes pares de projeções de Fischer representam a mesma molécula, e quais representam moléculas diferentes? Como você chegou a tais conclusões?



(b) É correto afirmar que uma molécula com vários carbonos assimétricos, nem sempre é quiral? **Justifique sua resposta.**

(c) É correto afirmar que um composto que tenha vários centros assimétricos e um plano de simetria é mesocomposto? **Justifique sua resposta.**

(d) É correto afirmar que uma molécula com um carbono assimétrico e configuração *R* faz girar o plano da luz polarizada sempre no sentido horário? **Justifique sua resposta.**

Questão 12:

Os valores das constantes de velocidades da reação: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ em função da temperatura são dadas na Tabela 1:

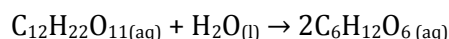
Tabela 1. Variação da constante de velocidade com a temperatura

K (s ⁻¹)	T (K)
$7,87 \times 10^{-7}$	273
$4,87 \times 10^{-3}$	338

(a) Calcular a energia de ativação (E_a) da reação: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. A energia de ativação e o fator de frequência de colisões são constantes no intervalo de temperatura estudado.

DADO: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

A sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) comumente conhecida como açúcar refinado, reage em soluções ácidas diluídas para formar dois açúcares mais simples, glicose e frutose, ambos os quais tem a fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Para a decomposição da sacarose em solução aquosa obteve-se o seguinte resultado representado na Tabela 2:

Tabela 2. Variação da concentração da sacarose com o tempo

$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ (mol/L)	0,056	0,0553	0,0542	0,0525	0,049
Tempo (s)	0	45	120	240	480

Pede-se:

(b) demonstrar que a reação de decomposição da sacarose é de primeira ordem.

(c) calcular a constante de velocidade da reação.