



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 Mestrado

CÓDIGO:

Data: 07/07/2014

Valor

10,0

# CADERNO DE QUESTÕES

## Instruções:

- VOCÊ ESTÁ RECEBENDO UM CADERNO DE PROVA CONTENDO **12 (DEZ) QUESTÕES E 5 (CINCO) FOLHAS DE RESPOSTA** QUE DEVERÃO SER IDENTIFICADAS COM O CÓDIGO ATRIBUÍDO A VOCÊ E O NÚMERO DA QUESTÃO ESCOLHIDA.
- O CANDIDATO DEVERÁ ESCOLHER **5 (CINCO) 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 CINCO 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  $1 \text{ cm}^2$  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  $6.371 \text{ km}$ , **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  $500 \text{ mL}$ , 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  $93 \text{ anos e } 6 \text{ meses}$ , quantas moléculas ele exalou nesse período? Considere que uma pessoa, em média, respira  $12 \text{ vezes por minuto}$ .

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

### Questão 2:

(a) Qual a solubilidade molar do carbonato de prata em água pura, a  $25^\circ\text{C}$ ?

(b) Qual a concentração de  $\text{NH}_3$  deve ser ajustada na solução para que a solubilidade molar do  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  seja igual a  $0,10 \text{ mol/L}$ ?

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

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

### 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 ( $\text{NaNO}_2$ ) formando o **complexo B** (não ocorre alteração no número de oxidação do cobalto) pela substituição do(s) grupo(s) cloro por grupo(s) nitrito ( $\text{ONO}$ ). **Determine** a formulação apropriada do **complexo B**, **represente** as estruturas de Lewis para as formas contribuintes para o íon nitrito ( $\text{ONO}$ ) 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 ( $\Delta_o$ ) de  $210 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Qual é a cor esperada deste complexo. **Justifique a sua resposta.**

**DADOS:**

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

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

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

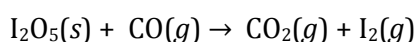
$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1};$$

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

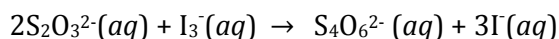
$f$  = carga formal;  $V$  = número de elétrons de valência no átomo livre;  $L$  = número de elétrons presentes nos pares isolados;  $P$  = número de elétrons compartilhados

**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  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . 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  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , no qual CO foi convertido em  $\text{CO}_2$  e uma quantidade equivalente de  $\text{I}_2$  foi produzida, segundo a equação química não balanceada:



O  $\text{I}_2$  foi coletado em uma solução de KI, produzindo  $\text{I}_3^-$  o qual reagiu com 7,76 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,00221 \text{ mol L}^{-1}$ , 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  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.

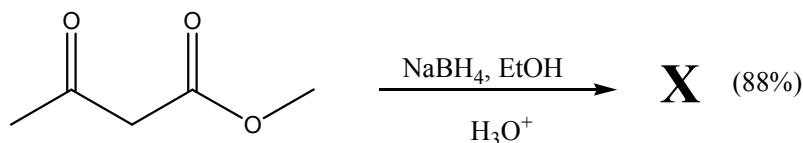
(c) Uma amostra de 8,5 mol de um gás ideal, nas mesmas condições citadas no item (a), é comprimida isotermicamente para um volume final que é  $\frac{1}{8}$  de seu volume inicial. Calcule a variação de entropia.

**DADO:**

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

### 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  $\text{LiAlH}_4$  e  $\text{NaBH}_4$  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 ( $\text{NaBH}_4$ ) ou hidreto de lítio e alumínio ( $\text{LiAlH}_4$ ) 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  $\text{HCl}$  0,2 mol/L e diluição final com água destilada para 50,0 mL?

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

### Questão 8:

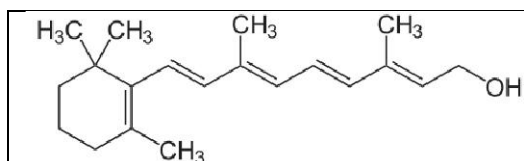
Íons isoeletrônicos são aqueles que possuem o mesmo número de elétrons, logo, o número de níveis de energia é o mesmo. A diferença está apenas no número atômico (carga nuclear) dos íons. Quanto maior o número atômico, maior será a carga nuclear efetiva e a atração do núcleo em relação à camada mais externa.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

(a) Dentre os íons  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{1+}$ , identifique qual **não** é isoeletrônico. **Justifique sua resposta.**

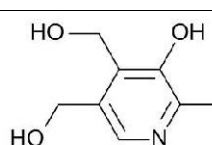
(b) Entre os íons isoeletrônicos do item (a), qual possui o maior **raio iônico**? **Justifique sua resposta.**

(c) Levando-se em consideração as estruturas químicas das vitaminas A e B<sub>6</sub>, explique em função das interações intermoleculares em qual meio (água ou hexano) essas vitaminas irão se solubilizar.

**Vitamina A**

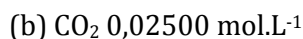
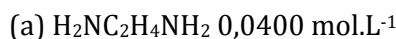


**Vitamina B<sub>6</sub>**



### 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:

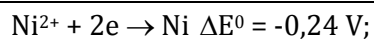
Substância	Constantes de Ionização a 25 °C	
Água	1,0x10 <sup>-14</sup>	
Etilenodiamina	8,5x10 <sup>-5</sup>	7,0x10 <sup>-8</sup>
Ácido Carbônico	4,5x10 <sup>-7</sup>	4,7x10 <sup>-11</sup>

### Questão 10:

Uma célula galvânica é construída com dois eletrodos de níquel. Numa semi-célula um eletrodo de níquel é imerso numa solução de  $\text{Ni}^{2+}$  0,01 mol/L e em outra semi-célula um eletrodo de níquel é imerso numa solução de  $\text{Ni}^{2+}$  2,0 mol/L. As semi-células estão conectadas através de uma ponte salina contendo  $\text{KNO}_3$  e os eletrodos de níquel estão conectados num voltímetro. Para a célula galvânica:

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

#### DADOS:

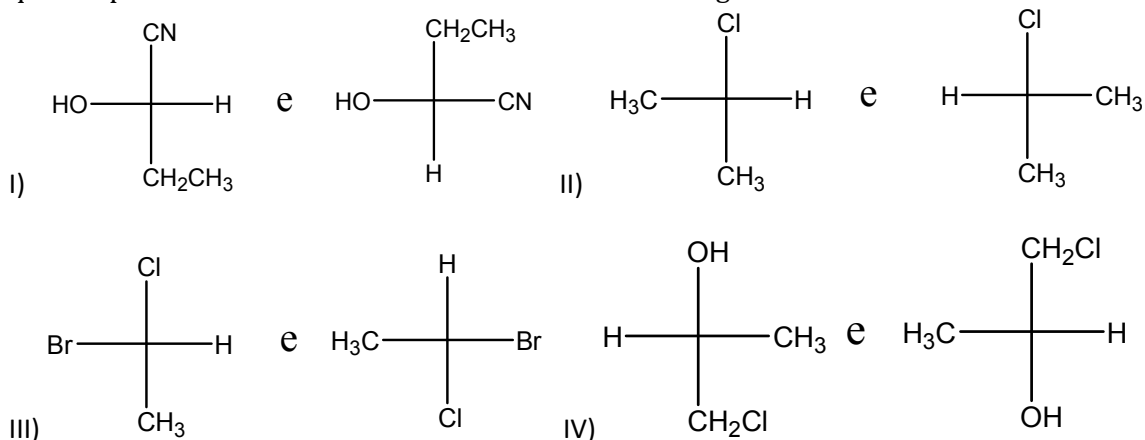


$$F = 96.500 \text{ C/mol}$$

### 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:

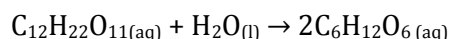
Tabela 1. Variação da constante de velocidade com a temperatura

K (s <sup>-1</sup> )	T (K)
7,87 x 10 <sup>-7</sup>	273
4,87 x 10 <sup>-3</sup>	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.

<b>DADO:</b> R = 8,31 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.