



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Seleção para o Mestrado em Química-2014.1

PROVA DE QUÍMICA

CÓDIGO DO CANDIDATO:

COLE AQUI SUA ETIQUETA

INSTRUÇÕES:

- Cole a etiqueta do CÓDIGO do CANDIDATO na capa da prova no campo apropriado.
- Confira o caderno de prova, que consta de 08 questões.
- Esta prova é despersonalizada, não sendo permitido colocar nenhum outro elemento de identificação nas folhas de questões, tais como nome, apelido, figuras, nem qualquer outro sinal gráfico que não esteja relacionado com a resolução da questão. A violação desta instrução implicará em conceito zero nesta prova.
- Escreva o CÓDIGO do CANDIDATO em todas as folhas no local indicado.
- Não destaque as folhas do caderno de prova. Cada questão deverá ser respondida apenas na respectiva folha utilizando frente e/ou verso.
- Não serão aceitas folhas adicionais.
- Use apenas caneta azul ou preta.
- Não serão permitidas consultas a livros, tabelas ou planilhas além dos dados fornecidos na prova.
- O uso de calculadora é permitido.
- A prova terá duração máxima de 02 horas.

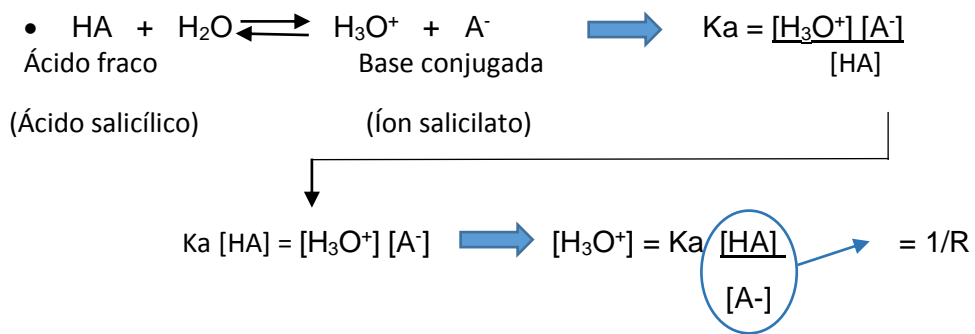
Salvador, 27 de Janeiro de 2014

CÓDIGO DO CANDIDATO: GABARITO

QUESTÃO 1

A aspirina é um derivado da ácido salicílico, o qual tem um $K_a = 1,1 \times 10^{-3}$. Calcule a razão das concentrações do íon salicilato (sua base conjugada) e ácido salicílico na solução que tem um pH ajustado para 2,5 usando-se ácido forte ou base forte.

RESOLUÇÃO:



• $[H_3O^+] = K_a \times \frac{1}{R} \quad \Rightarrow \quad R = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1,1 \times 10^{-3}}{10^{-2,5}} = 0,348$

CÓDIGO DO CANDIDATO: GABARITO

QUESTÃO 2

Os compostos de emissão, tanto dos motores à diesel quanto à gasolina ou de combustíveis mistos, podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos à saúde e os que apresentam perigos à saúde. Entre estes últimos, encontram-se aqueles cuja emissão é regulamentada, como os óxidos de nitrogênio (NOx). Pela legislação brasileira o limite permitido para NO₂ na atmosfera é 100 μg.m⁻³.

Responda:

- A quantos ppb de NO₂ corresponde aquele valor?
- Expresse o limite permitido para NO₂ na atmosfera em nmol m⁻³.

Resolução

- $n / V = P / RT \Rightarrow n / V = 1 \text{ atm} / 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}$
 $n / V = 0,0409 \text{ mol L}^{-1} = 4,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

- $1 \text{ atm contém a } 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ — } 4,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



$1 \text{ ppb deve conter } 4,09 \times 10^{-2} \times 10^{-9} \text{ ou } 4,09 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1} \Leftrightarrow 4,09 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$

- Se a massa molar do poluente é MM gramas por mol, 1 ppb em unidade de massa por m³ é:

$(4,09 \times 10^{-8}) \times (MM) \text{ g m}^{-3} \text{ ou } (4,09 \times 10^{-8} / 10^{-6}) \times MM \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$



$\mu\text{g m}^{-3} = \text{ppb} \times 0,0409 (MM)$

Como a MM do NO₂ = 46 g mol⁻¹,

a) $100 \mu\text{g m}^{-3} \text{ de NO}_2 = 53,15 \text{ ppb}$

b) $\text{nmol m}^{-3} = \mu\text{g m}^{-3} \times 10^3 / MM$

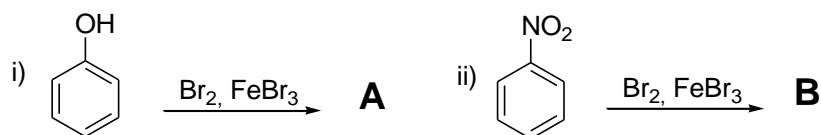


$100 \mu\text{g m}^{-3} \text{ de NO}_2 = 2.173,9 \text{ nmol m}^{-3}$

CÓDIGO DO CANDIDATO: **GABARITO**

QUESTÃO 3

Sobre as reações de bromação do fenol (i) e do nitrobenzeno (ii) mostradas a seguir pede-se:



- Qual deles reage mais rapidamente? Por quê?
- Qual a estrutura principal do produto monobromado em cada caso?
- Justifique através de mecanismos os produtos majoritários em cada caso.

Resolução:

a) *O átomo de oxigênio do grupo hidroxila possui par de elétrons que podem ser doados, através de ressonância, ao anel aromático. Deste modo, o sistema aromático fica mais rico em elétrons e, portanto, mais nucleofílico, reagindo mais rapidamente com o eletrófilo (Br^+). No caso do grupo nitro, o mesmo exerce efeito retirador de densidade eletrônica, tendo efeito contrário, ou seja, deixando o sistema aromático mais pobre em densidade eletrônica, reagindo mais lentamente em uma substituição eletrofílica aromática.*

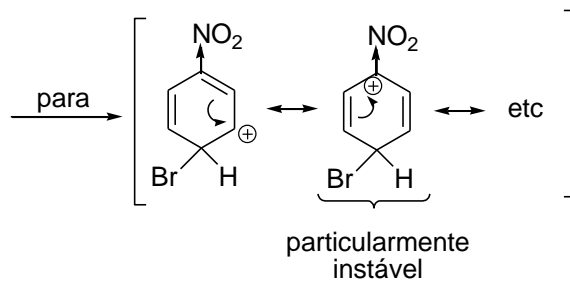
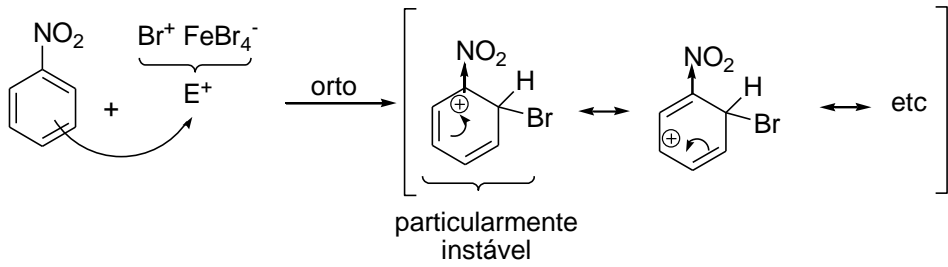
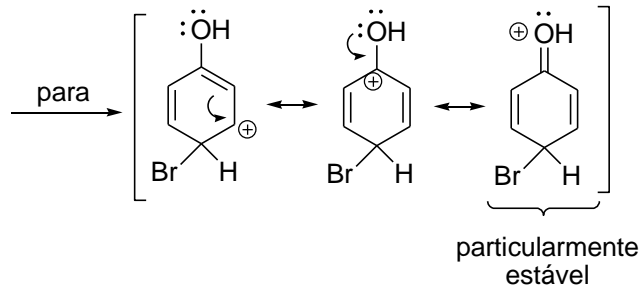
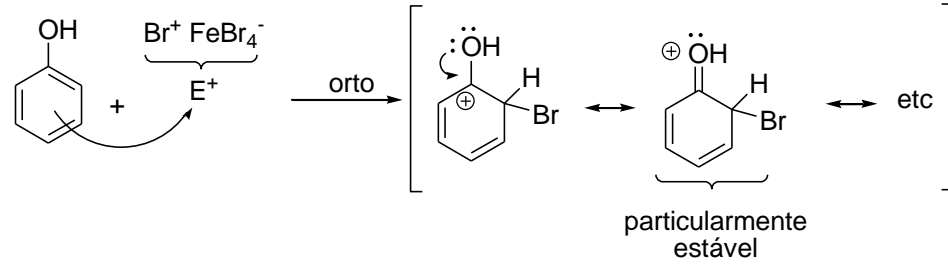
b)



c) *O mecanismo da reação com o fenol (A) mostra, nos ataques às posições orto e para, dois intermediários particularmente estáveis, o que favorece a entrada do eletrófilo nestas posições. Contudo, por questões estéricas, a entrada do bromo acontece preferencialmente na posição para.*

Já na reação com o nitrobenzeno (B), todas as posições são desativadas. Contudo, o ataque do eletrófilo às posições orto e para são ainda mais comprometidas, em virtude da formação de intermediários particularmente instáveis. Deste modo, a posição menos desfavorecida será a posição meta, o que faz com que este seja o regioisômero obtido preferencialmente.

MECANISMOS:

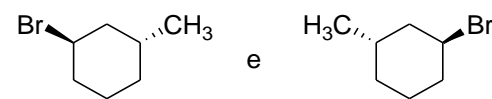
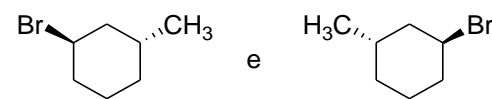
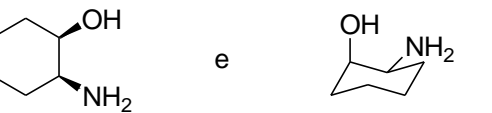
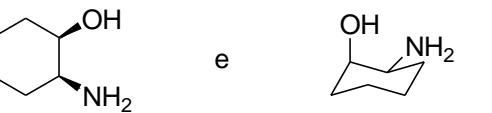
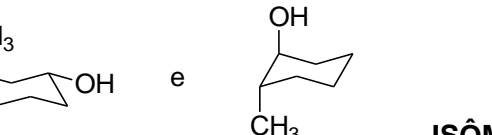
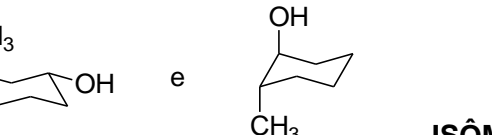
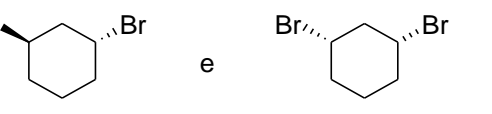
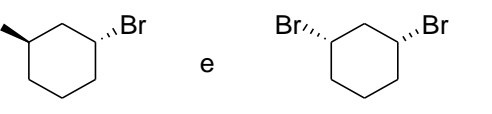
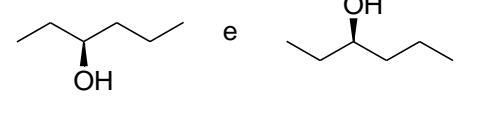
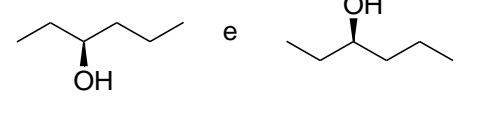


CÓDIGO DO CANDIDATO: **GABARITO**

QUESTÃO 4

Para cada um dos pares de compostos abaixo, diga se tratam-se de isômeros constitucionais, enantiômeros, diastereoisômeros ou se são duas representações do mesmo composto

Resolução:

- a)  e  **ENANTIÔMEROS**
- b)  e  **MESMO COMPOSTO**
- c)  e  **ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS**
- d)  e  **DIASTEREOISÔMEROS**
- e)  e  **ENANTIÔMEROS**

CÓDIGO DO CANDIDATO: GABARITO

QUESTÃO 5

Um prego foi deixado em um tubo de ensaio contendo água de torneira em pH = 7,0. Após uma semana, observou-se o depósito de ferrugem no fundo do tubo. Explique o fenômeno, escrevendo as equações químicas e, usando a tabela de potenciais padrão de redução anexa, calcule os potenciais envolvidos, quando necessário.

Resolução:

- *Identificar as espécies químicas em solução: íons H_3O^+ e OH^- (provenientes da autoprotólise da água), O_2 atmosférico dissolvido em água e outros íons, provenientes de sais dissolvidos.*
- *Descrever o processo de corrosão como um processo eletroquímico, em que o ferro está sendo oxidado em meio aquoso, devido a presença do oxigênio dissolvido (agente oxidante).*
- *Identificar na Tabela de potenciais padrão de redução, as semi-reações mais prováveis de acontecer:*

Semi-reação anódica: $Fe (s) \rightleftharpoons Fe^{2+} (aq) + 2e^-$, $\varepsilon^\circ = +0,44 V$

Semi-reação catódica: $2H^+ (aq) + \frac{1}{2} O_2 (g) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O (l)$, $\varepsilon^\circ = +1,23 V$

- *Corrigir o potencial da semi-reação anódica, pois na condição padrão, a $pO_2 = 1 atm$ e $[H_3O^+] = 1 mol L^{-1}$ (ou, seja $pH = 0$):*

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - (RT/nF)\ln Q$$

em que: $Q = 1/([H_3O^+]^2 \cdot p_{O_2}^{1/2})$

Como $p_{O_2} = 0,21 atm$ e $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7} mol L^{-1}$, logo: $\varepsilon = +0,81 V$.

- *Calcular o potencial da célula galvânica estabelecida entre o ferro e o oxigênio dissolvido: $\varepsilon_{célula} = \varepsilon_{ânodo} + \varepsilon_{cátodo}$*

$$\varepsilon_{célula} = 1,25 V$$

- *Repetir os cálculos considerando a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+}*
- *Considerar a hidrólise causada pela alta relação carga/raio do íon Fe^{3+} :*



- *Considerar a desidratação do $Fe(OH)_3$ gerando $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.*

CÓDIGO DO CANDIDATO: GABARITO

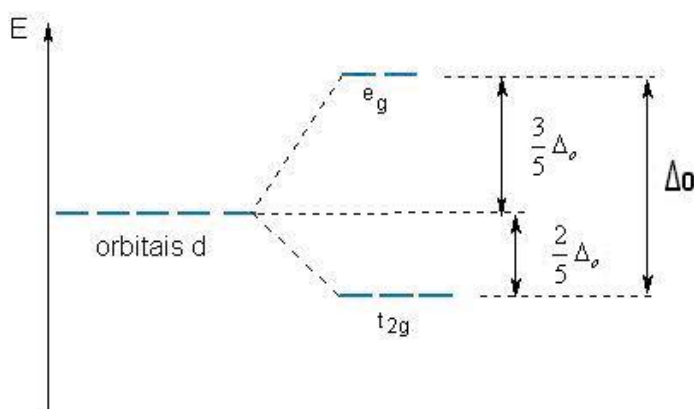
QUESTÃO 6

Sobre a Química de Coordenação, discuta os seguintes fatos experimentais:

- a) Embora todos sejam complexos de Co(III) em geometria octaédrica, o íon $[\text{CoF}_6]^{3-}$ é azul, o íon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é de cor laranja e o íon $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ é amarelo.
- b) Apesar de níquel e platina pertencerem ao mesmo grupo da Tabela Periódica, os complexos $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ possuem cores e propriedades magnéticas distintas.

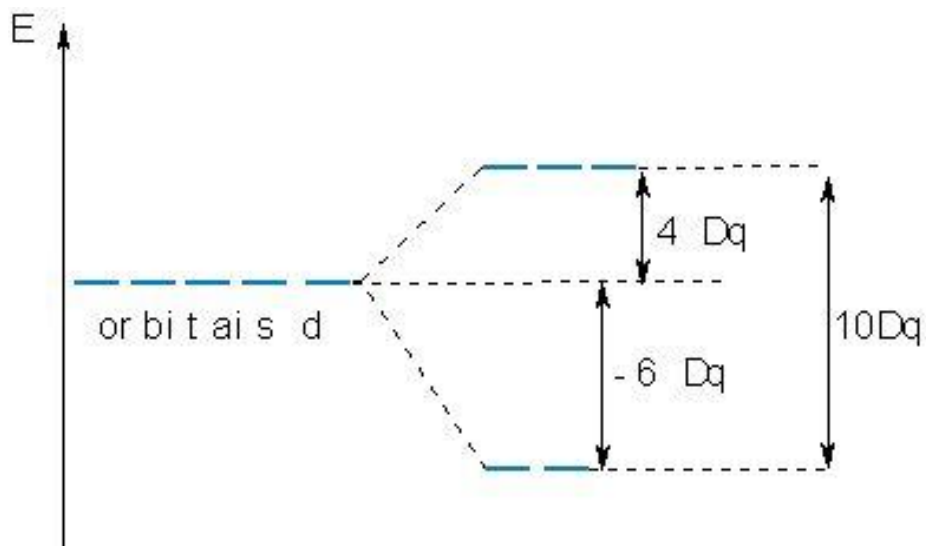
Resolução:

- a) *Empregando a TCC, que é uma abordagem eletrostática da ligação em compostos de coordenação, identificar que a aproximação dos ligantes em simetria octaédrica causa a quebra da degenerescência dos orbitais d do centro metálico:*

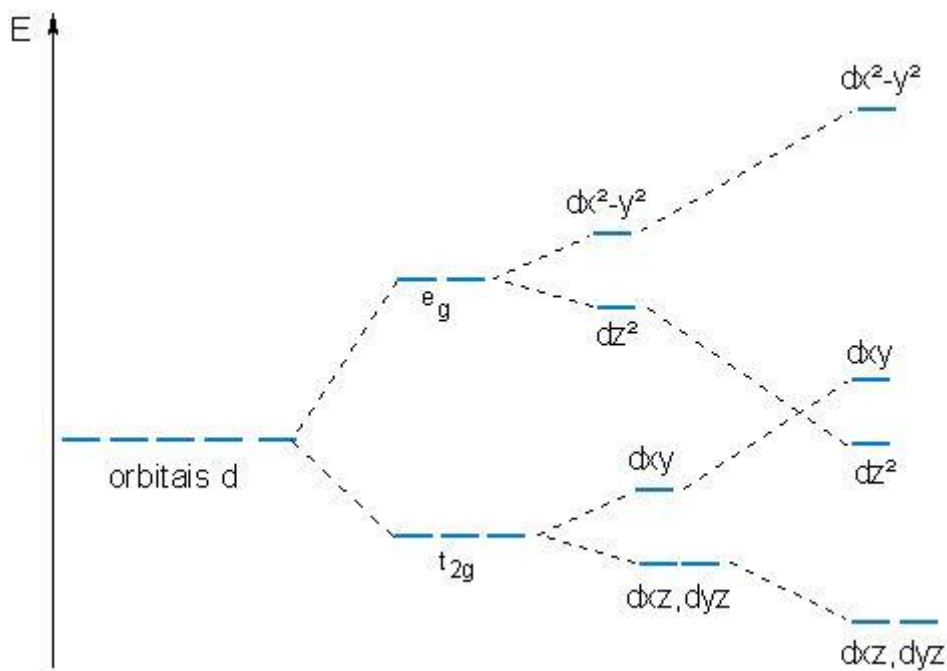


- *A magnitude de Δ_o depende da natureza do ligante. Ligantes de campo fraco geram valores pequenos de Δ_o , enquanto ligantes de campo forte geram valores elevados de Δ_o . Na série espectroquímica: $\text{F} < \text{NH}_3 < \text{en}$ (etilenodiamina).*
- *As diferentes posições dos ligantes na série espectroquímica podem ser explicadas pela TOM considerando a presença, na estrutura eletrônica dos ligantes, de orbitais de simetria π , com capacidade aceptora ou doadora de elétrons.*
- *A magnitude de Δ_o pode ser calculada considerando que a absorção de um fóton na região do UV-vis é capaz de promover elétrons de orbitais t_{2g} para e_g : $\Delta_o = h.c/\lambda$, logo quanto maior Δ_o menor o valor de λ . Lembrar que a cor que vemos é a complementar da cor que foi absorvida!*

b) Ainda considerando a TCC, o íon Ni^{2+} ($3d^8$) com ligantes de campo fraco tende a formar complexos tetraédricos e paramagnéticos, enquanto íons Pt^{2+} ($5d^8$) tendem a formar complexos quadrático-planares e diamagnéticos com esses mesmos ligantes, pois a repulsão entre os ligantes e os orbitais $5d$, mais volumosos, é maior.



Complexo tetraédrico



Complexo quadrático-planar

CÓDIGO DO CANDIDATO: GABARITO

QUESTÃO 7

Um pequeno cilindro contendo gás oxigênio (O_2 , massa molecular = 32 g.mol^{-1}) possui um volume de 4,5 litros. Esse cilindro possui uma pressão interna de 56 atm e é armazenado a uma temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Assumindo que o oxigênio comporta-se como um gás ideal nessas condições, calcule a massa de O_2 no cilindro.

Unidades e fatores de conversão úteis:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = \text{J m}^{-3}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Resposta:

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = 10,3 \text{ mol}$$

$$\text{Massa} = 10,3 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 329,6 \text{ g}$$

CÓDIGO DO CANDIDATO: **GABARITO**

QUESTÃO 8

Uma cobaia de laboratório se exercita em uma pequena esteira ergométrica produzindo 622 kJ de trabalho mecânico e perdendo 8,2 kJ na forma de calor para o ambiente. Avalie a variação da energia interna da cobaia considerando-a como um sistema fechado.

Resposta:

Variação da Energia interna = calor + trabalho, $\Delta U = q + w$

Desta forma, se a cobaia produz 622 kJ de trabalho $w = - 622$ kJ, e perde 8,2 kJ de calor $q = - 8,2$ kJ.

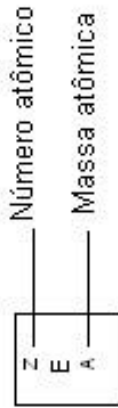
$\Delta U = q + w = - 8,2$ kJ $- 622$ kJ = $- 630,2$ kJ.

Portanto a energia interna da cobaia diminui em 630,2 kJ.

ANEXO I – TABELA PERIÓDICA

Tabela Periódica dos Elementos

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



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

ANEXO II - TABELA DE POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

Potencial de redução (E_{red}^0)	Estado reduzido	Estado oxidado
-3,04	Li	\rightleftharpoons Li ⁺ + e ⁻
-2,92	K	\rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻
-2,90	Ba	\rightleftharpoons Ba ²⁺ + 2e ⁻
-2,89	Sr	\rightleftharpoons Sr ²⁺ + 2e ⁻
-2,87	Ca	\rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2e ⁻
-2,71	Na	\rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻
-2,37	Mg	\rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻
-1,66	Al	\rightleftharpoons Al ³⁺ + 3e ⁻
-1,18	Mn	\rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2e ⁻
-0,83	H ₂ + 2(OH) ⁻	\rightleftharpoons 2 H ₂ O + 2e ⁻
-0,76	Zn	\rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e ⁻
-0,74	Cr	\rightleftharpoons Cr ³⁺ + 3e ⁻
-0,48	S ²⁻	\rightleftharpoons S + 2e ⁻
-0,44	Fe	\rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2e ⁻
-0,28	Co	\rightleftharpoons Co ²⁺ + 2e ⁻
-0,23	Ni	\rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2e ⁻
-0,13	Pb	\rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2e ⁻
0,00	H ₂	\rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e ⁻
+0,15	Cu ⁺	\rightleftharpoons Cu ²⁺ + e ⁻
+0,34	Cu	\rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e ⁻
+0,40	2 (OH) ⁻	\rightleftharpoons H ₂ O + 1/2 O ₂ + 2e ⁻
+0,52	Cu	\rightleftharpoons Cu ⁺ + e ⁻
+0,54	2I ⁻	\rightleftharpoons I ₂ + 2e ⁻
+0,77	Fe ²⁺	\rightleftharpoons Fe ³⁺ + e ⁻
+0,80	Ag	\rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻
+0,85	Hg	\rightleftharpoons Hg ²⁺ + 2e ⁻
+1,09	2 Br ⁻	\rightleftharpoons Br ₂ + 2e ⁻
+1,23	H ₂ O	\rightleftharpoons 2H ⁺ + 1/2 O ₂ + 2e ⁻
+1,36	2 Cl ⁻	\rightleftharpoons Cl ₂ + 2e ⁻
+2,87	2 F ⁻	\rightleftharpoons F ₂ + 2e ⁻