



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



EXAME GERAL EM QUÍMICA – EDITAL N° 163/2017

Seleção para o 1º Semestre de 2018 – 16 de janeiro de 2018

CADERNO DE QUESTÕES

- Tempo de duração do exame: 04 (quatro) horas.
- Durante o exame, não converse, e mantenha desligado qualquer equipamento eletrônico.
- O caderno de respostas será identificado apenas pelo código referente ao candidato. Confira o código da sua prova e assine apenas na folha fornecida pelo professor.
- Cada questão deve ser respondida no seu espaço correspondente do caderno de respostas. O verso da página também pode ser utilizado. Caso o espaço disponível não seja suficiente, solicite folhas suplementares, que deverão estar identificadas com o seu código. Apenas questões respondidas no caderno de respostas serão consideradas.
- Em hipótese alguma será permitido o empréstimo de materiais - especialmente calculadoras - entre candidatos. Utilize somente a Tabela Periódica anexa a este exame, lápis, borracha, caneta e calculadora.
- Mostre em todas as questões o raciocínio utilizado. Todos os cálculos efetuados devem ser indicados. As respostas a todas as questões puramente dissertativas devem ser claramente justificadas.

1ª Questão

A espectroscopia foto-eletrônica (PES) é um método experimental usado para determinar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Os espectrômetros foto-eletrônicos (Figura 1A) ionizam amostras bombardeando-as com radiações de alta energia originadas de fontes de luz ultravioleta, UV (UPS), ou de raios-X (XPS). O espectro PES (Figura 1B) detecta a energia cinética (KE) e o número de elétrons ejetados da amostra (átomo ou molécula). Assim, com a energia dos fótons incidentes, podemos obter a energia de ligação do elétron (BE) ejetado, conforme a equação: $BE = h\nu - KE$.

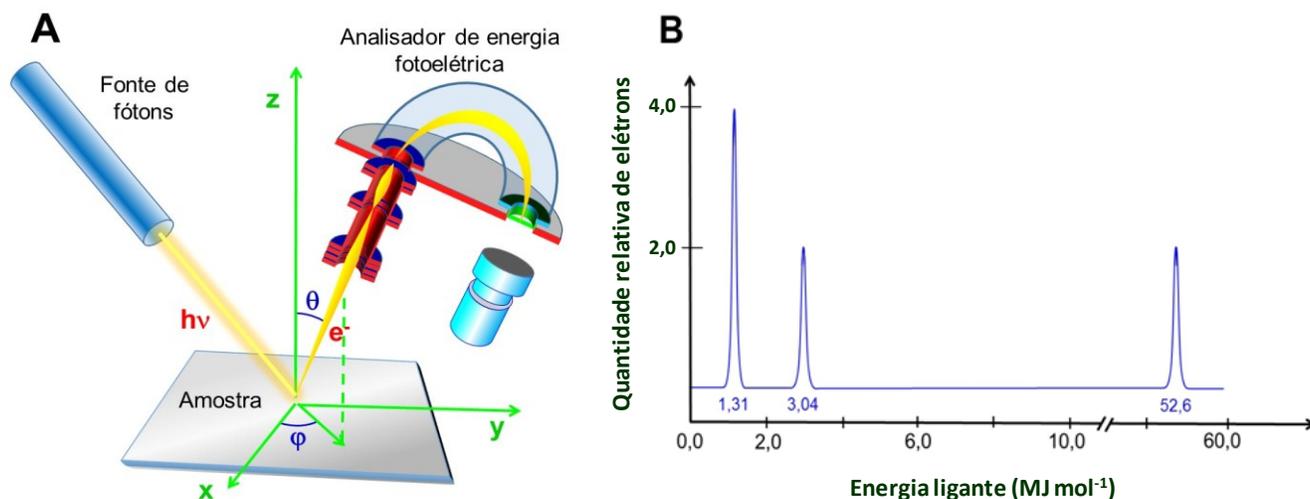


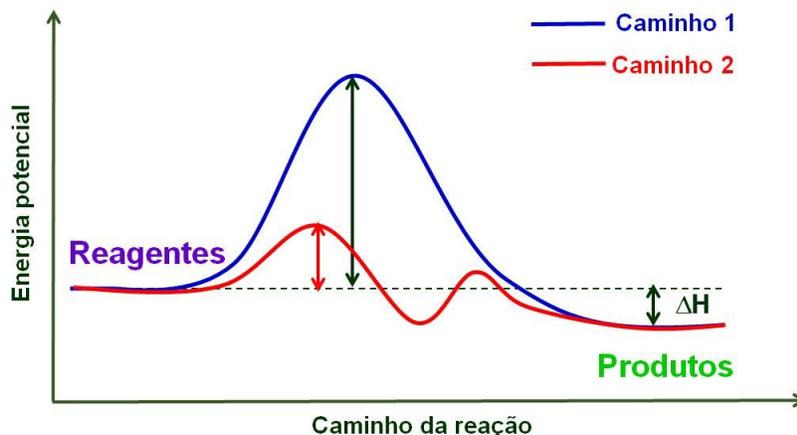
Figura 1. (A): Desenho esquemático de um espectrômetro foto-eletrônico. Uma fonte de luz (fótons) ultravioleta (UV) ou de raios-X é utilizada para ionizar a amostra e o analisador de energia determina as energias cinéticas e as contagens dos fotoelétrons. (B): Espectro PES do átomo de um elemento químico no estado gasoso. O eixo y descreve o número relativo de elétrons que são ejetados de um determinado nível de energia, e o eixo x mostra a energia de ligação desses elétrons.

Com base no enunciado acima e nos fundamentos sobre estrutura atômica e ligações químicas, responda:

- (Valor: 0,25 ponto) Analise o espectro PES da Figura 1B e atribua a cada pico o nome do orbital atômico e o número de elétrons ejetados.
- (Valor: 0,25 ponto) Escreva a distribuição eletrônica do elemento identificado em ordem crescente de energia.
- (Valor: 0,25 ponto) Identifique o elemento químico associado ao espectro da Figura 1B.
- (Valor: 0,25 ponto) Indique o valor provável da primeira energia de ionização (EI) do elemento identificado em unidades de eV, considerando que 1 eV equivale a 96,5 kJ mol⁻¹.

2ª Questão

a) (Valor: 0,50 ponto) Interprete o gráfico abordando os conceitos de Cinética Química.



b) Em relação à Cinética Química, responda os seguintes itens:

- (Valor: 0,10 ponto) Qual o significado de etapas elementares em uma reação química?
- (Valor: 0,10 ponto) O que é mecanismo de reação?
- (Valor: 0,10 ponto) Qual o significado do termo molecularidade?
- (Valor: 0,10 ponto) Por que as etapas elementares termoleculares são tão raras?
- (Valor: 0,10 ponto) O que é um intermediário em um mecanismo?

3ª Questão

(Valor: 1,00 ponto) Considere a equação que representa a decomposição do dimetiléter:
 $(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_4_{(g)} + \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$. A reação é de primeira ordem e a sua constante de velocidade é $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 450°C . Em um experimento, a reação é realizada em um recipiente de volume constante e inicialmente apenas o dimetiléter está presente, sendo a pressão de 0,350 atm. Qual é o valor da pressão após 8,0 minutos? Admita um comportamento ideal.

4ª Questão

(Valor: 1,00 ponto) Uma solução contém os ácidos nítrico e sulfúrico. Uma alíquota de 10,0 ml desta solução foi neutralizada por 20,0 ml de uma solução de hidróxido de sódio a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Outra alíquota de 10,0 ml da solução ácida foi tratada com excesso de sal solúvel de bário. O precipitado obtido, depois de lavado, seco e pesado, mediu 1,453 g. Calcule a quantidade, em gramas, dos ácidos nítrico e sulfúrico por 100 ml de solução.

5ª Questão

a) É comum, em Química, referir-se ao sistema em estudo. Isso é simplesmente a *parte do Universo que é de interesse*, isto é, a amostra da matéria ou a reação que está sendo estudada. Em relação aos diferentes tipos de sistemas, defina cada um deles:

- i) (Valor: 0,15 ponto) Sistema aberto.
- ii) (Valor: 0,15 ponto) Sistema fechado.
- iii) (Valor: 0,15 ponto) Sistema isolado.

b) Os hidrocarbonetos gasosos eteno (C_2H_4) e etano (C_2H_6) são produtos do craqueamento do petróleo. As variações de entalpia-padrão, a 298 K, para as reações da grafita e hidrogênio gasoso formando 1,0 mol de cada um desses compostos são $+52,5 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $-83,8 \text{ KJ mol}^{-1}$, respectivamente.

- i) (Valor: 0,15 ponto) Escreva a equação para a reação citada.
 - ii) (Valor: 0,40 ponto) Calcule a variação de entalpia-padrão para a transformação do eteno em etano, via hidrogenação, a 298 K.
-

6ª Questão

a) Em relação à Eletroquímica, responda os seguintes itens:

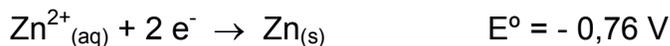
- i) (Valor: 0,10 ponto) Porque é necessário construir baterias?
- ii) (Valor: 0,10 ponto) O que é uma pilha de concentração?
- iii) (Valor: 0,10 ponto) O que é eletrólise?
- iv) (Valor: 0,10 ponto) Defina o que é um *anodo de sacrificio*.

b) Uma célula voltaica utiliza a reação representada a seguir, a 298 K:



- i) (Valor: 0,10 ponto) Qual o potencial dessa célula sob condições-padrão?
- ii) (Valor: 0,25 ponto) Qual o potencial dessa célula quando $[Ni^{2+}] = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Zn^{2+}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$?
- iii) (Valor: 0,25 ponto) Estabeleça uma relação entre a mudança observada no potencial medido no item anterior (ii) com o Princípio de Le Châtelier.

Dados:



7ª Questão

a) (Valor: 0,30 ponto) Preencha os espaços em branco no quadro a seguir estabelecendo as relações entre ΔG° , K e $E^\circ_{\text{célula}}$. Justifique cada um dos itens.

Item	ΔG°	K	$E^\circ_{\text{célula}}$	Reações em condições-padrão
i)	Negativa			
ii)			0	
iii)		< 1		Favorece a formação dos reagentes

b) (Valor: 0,70 ponto) Desenhe uma célula voltaica completa para gerar uma corrente elétrica usando a reação representada pela equação: $\text{Fe}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$. É necessário conter: eletrodos e suas cargas, direção dos elétrons, íons em solução, ponte salina, semirreações, potencial gerado pela célula e voltímetro.

Dados:



8ª Questão

Sobre equilíbrios de solubilidade, responda:

a) Calcule a solubilidade molar de CaF_2 , a 25°C , em uma solução:

i) (Valor: 0,25 ponto) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

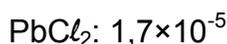
ii) (Valor: 0,25 ponto) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em NaF .

b) Uma solução contém $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Ag^+ e $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Quando Cl^- é adicionado à solução, tanto AgCl quanto PbCl_2 precipitam.

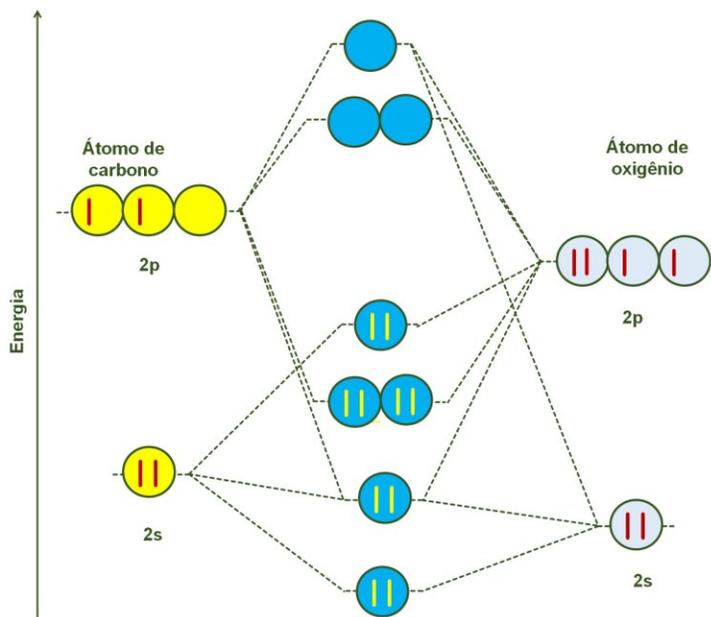
i) (Valor: 0,30 ponto) Qual a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação de cada sal?

ii) (Valor: 0,20 ponto) Qual sal precipita primeiro? Justifique sua resposta.

Dados: Constantes do produto de solubilidade, K_{ps} , a 25°C :



9ª Questão



Com base na teoria do orbital molecular (TOM), analise o diagrama de orbitais moleculares (OM) acima, o qual representa a ligação entre os átomos de carbono e oxigênio para formar a molécula de CO, e responda:

- (Valor: 0,20 ponto) Qual caráter magnético da molécula de CO? Explique sua resposta.
- (Valor: 0,20 ponto) Dê o valor da ordem de ligação para C-O.
- (Valor: 0,20 ponto) Identifique os orbitais HOMO e LUMO.
- (Valor: 0,20 ponto) Coloque todos OM de CO em ordem crescente de energia.
- (Valor: 0,20 ponto) Qual OM possui caráter predominantemente do oxigênio?

10ª Questão

Sobre equilíbrios ácido-base, responda:

- Um estudante preparou uma solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico (HCHO_2) e mediu seu pH usando um medidor de pH. Constatou-se que o pH a 25°C é 2,38.
 - (Valor: 0,25 ponto) Calcule a constante de ionização para o ácido fórmico a 25°C .
 - (Valor: 0,25 ponto) Qual a percentagem de ácido ionizada na solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$?
- Calcule a percentagem de moléculas de HF ionizadas em:
 - (Valor: 0,25 ponto) Uma solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HF.
 - (Valor: 0,25 ponto) Uma solução $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de HF.

Dado: Constante de ionização para o ácido fluorídrico (HF), $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
EXAME GERAL EM QUÍMICA



TABELA PERIÓDICA () = ESTIMATIVA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H HIDROGÊNIO 1.00794																	2 He HÉLIO 4.002602	
3 Li LÍTIO 6.941	4 Be BERÍLIO 9.012182	FAMÍLIA										5 B BORO 10.811	6 C CARBONO 12.0107	7 N NITROGÊNIO 14.0067	8 O OXIGÊNIO 15.9994	9 F FLUOR 18.9984032	10 Ne NEÔNIO 20.1797	
11 Na SÓDIO 22.989770	12 Mg MAGNÉSIO 24.3050	1 Metal Alcalino 17 Halogênios 2 Metal Alcalino Terroso 18 Gases Nobres 3 a 12 Metal de Transição										13 Al ALUMÍNIO 26.981538	14 Si SILÍCIO 28.0855	15 P FÓSFORO 30.973761	16 S ENXOFRE 32.065	17 Cl CLORO 35.453	18 Ar ARGÔNIO 39.948	
19 K POTÁSSIO 39.0983	20 Ca CÁLCIO 40.078	21 Sc ESCÂNDIO 44.955910	22 Ti TITÂNIO 47.867	23 V VANÁDIO 50.9415	24 Cr CROMO 51.9961	25 Mn MANGANÊS 54.938049	26 Fe FERRO 55.845	27 Co COBALTO 58.933200	28 Ni NÍQUEL 58.6934	29 Cu COBRE 63.546	30 Zn ZINCO 65.409	31 Ga GÁLIO 69.723	32 Ge GERMÂNIO 72.64	33 As ARSÊNIO 74.92160	34 Se SELÊNIO 78.96	35 Br BROMO 79.904	36 Kr CRÍPTÔNIO 83.798	
37 Rb RUBÍDIO 85.4678	38 Sr ESTRÔNCIO 87.62	39 Y ÍTRIO 88.90585	40 Zr ZIRCÔNIO 91.224	41 Nb NIÓBIO 92.90638	42 Mo MOLIBDÊNIO 95.94	43 Tc TECNÉCIO 97.9072	44 Ru RUTÊNIO 101.07	45 Rh RÓDIO 102.90550	46 Pd PALÁDIO 106.42	47 Ag PRATA 107.8682	48 Cd CADMIO 112.411	49 In ÍNDIO 114.818	50 Sn ESTANHO 118.710	51 Sb ANTIMÔNIO 121.760	52 Te TELÚRIO 127.60	53 I IODO 126.90447	54 Xe XENÔNIO 131.293	
55 Cs CÉSIO 132.90545	56 Ba BÁRIO 137.327	<i>Lantanídeos</i>		72 Hf HÁFNIO 178.49	73 Ta TANTÁLIO 180.9479	74 W TUNGSTÊNIO 183.84	75 Re RÊNIO 186.207	76 Os ÓSMIO 190.23	77 Ir IRÍDIO 192.217	78 Pt PLATINA 195.078	79 Au OURO 196.96655	80 Hg MERCÚRIO 200.59	81 Tl TÁLIO 204.3833	82 Pb CHUMBO 207.2	83 Bi BISMUTO 208.98038	84 Po POLÔNIO 208.9824	85 At ASTATO 209.9871	86 Rn RADÔNIO 222.0176
87 Fr FRÂNCIO 223.0197	88 Ra RÁDIO 226.0254	<i>Actinídeos</i>		104 Rf RUTHERFÓDIO 261.1088	105 Db DÚBNIÓ 262.1141	106 Sg SEABÓRGIO 266.1219	107 Bh BÓHRIO 264.12	108 Hs HÁSSIO (277)	109 Mt MEITENÉRIO 268.1388	110 Ds DARMSTADTIO (271)	111 Rg ROENTGENIO (272)							
57 La LANTÂNIO 138.9055	58 Ce CÉRIO 140.116	59 Pr PRASEODÍMIO 140.90765	60 Nd NEODÍMIO 144.24	61 Pm PROMÉCIO 144.9127	62 Sm SAMÁRIO 150.36	63 Eu EURÓPIO 151.964	64 Gd GADOLÍNIO 157.25	65 Tb TÉRBIO 158.92534	66 Dy DISPRÓSIO 162.500	67 Ho HÓLMIO 164.93032	68 Er ÉRBIO 167.259	69 Tm TÚLIO 168.93421	70 Yb ÍTÉRBIO 173.04	71 Lu LUTÉCIO 174.967				
89 Ac ACTÍNIO 227.0277	90 Th TÓRIO 232.0381	91 Pa PROTACTÍNIO 231.03588	92 U URÂNIO 238.02891	93 Np NEPTÚNIO 237.0482	94 Pu PLUTÔNIO 244.0642	95 Am AMERICÍO 243.0614	96 Cm CÚRIO 247.0704	97 Bk BERQUÉLIO 247.0703	98 Cf CALIFÓRNIO 251.0796	99 Es EINSTEÍNIO 252.0830	100 Fm FÉRMIO 257.0951	101 Md MENDELÉVIO 258.0984	102 No NOBÉLIO 259.1010	103 Lr LAURÊNCIO 262.1097				