

Código do Aluno: _____

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA

1º SEMESTRE DE 2018

INSTRUÇÕES

- ✓ Leia atentamente a prova.
- ✓ **DESLIGUE** os seus aparelhos eletrônicos durante a prova (celular, tablet etc.).

CANDIDATOS AO MESTRADO

- ✓ ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **OITO (08) QUESTÕES** respondidas no total.

CANDIDATOS AO DOUTORADO

- ✓ ESCOLHA **UMA (01) QUESTÃO DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Além dessas, ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE QUALQUER ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **SEIS (06) QUESTÕES** respondidas no total.

INDIQUE COM UM **(X)** A(S) QUESTÃO(ÕES) RESPONDIDA(S)

- () QUESTÃO 2A
- () QUESTÃO 2B
- () QUESTÃO 2C

PARA USO EXCLUSIVO DA COMISSÃO DE ELABORAÇÃO DE PROVAS

Conferido por: _____ Data: _____

QUESTÃO 2A

Considere os íons complexos $[\text{FeF}_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e faça o que se pede:

a) [10 Pontos] Indique o comportamento magnético de cada um dos complexos:

$[\text{FeF}_6]^{4-}$ () Diamagnético () Paramagnético

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ () Diamagnético () Paramagnético

b) [30 Pontos] Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), faça o diagrama de energia que representa o desdobramento dos orbitais *d* do íon ferro com a respectiva distribuição eletrônica para cada um dos íons complexos.

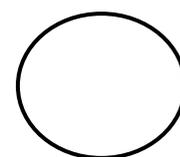
$[\text{FeF}_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

c) [30 Pontos] Com base nos diagramas do item anterior, calcule (em termos de $10Dq$ e P) a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) para cada um dos íons complexos.

$[\text{FeF}_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

d) [20 Pontos] Com base nos conceitos da Teoria do Campo Cristalino (TCC), explique a diferença no comportamento magnético dos dois íons complexos.

e) [10 Pontos] Com base nos conceitos da Teoria do Orbital Molecular (TOM), explique a diferença no comportamento magnético dos dois íons complexos.



QUESTÃO 2B

Em cada item, faça o que se pede.

a) [20 Pontos] Para cada uma das reações representadas abaixo indique o ácido, a base e a definição ácido-base que se aplica a essa reação. Caso mais de uma definição seja possível para alguma das reações, indicar apenas **UMA** delas.



$AlBr_3 + Br^- \longrightarrow AlBr_4^-$		
Definição	Ácido	Base

$[CH_3Hg(H_2O)]^+ + SH^- \longrightarrow [CH_3HgS]^- + H_3O^+$		
Definição	Ácido	Base

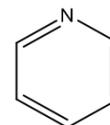
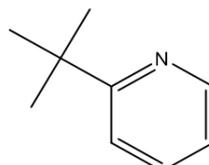
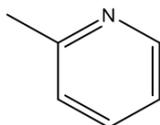
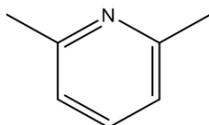
$Pt + XeF_4 \longrightarrow PtF_4 + Xe$		
Definição	Ácido	Base

$XeO_3 + OH^- \longrightarrow [HXeO_4]^-$		
Definição	Ácido	Base

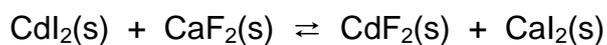
b) [25 Pontos] Fosfinas são bases de Lewis muito utilizadas devido à presença de um par de elétrons não ligantes no átomo de fósforo. Na reação com o BCl_3 , qual fosfina será uma base de Lewis mais forte, o PH_3 ou PF_3 ? Justifique a escolha.

c) [20 Pontos] Na figura abaixo são mostradas algumas estruturas derivadas da piridina que podem ser utilizadas como base de Lewis em reações orgânicas. Quando reagem com o íon H^+ , a ordem de basicidade dessas moléculas segue a seguinte ordem: 2,6-dimetilpiridina > 2-metilpiridina > 2-*t*-butilpiridina > piridina. Contudo, se o ácido de Lewis for $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, a ordem de basicidade observada é a seguinte: piridina > 2-metilpiridina > 2,6-dimetilpiridina > 2-*t*-butilpiridina. Explique a mudança de reatividade observada.

2,6-dimetilpiridina 2-metilpiridina 2-*t*-butilpiridina piridina



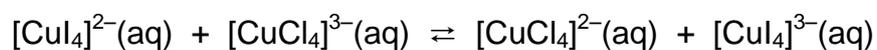
d) [20 Pontos] Preveja se as reações representadas a seguir terão constantes de equilíbrio maior ou menor do que 1. Justifique cada item.



$k > 1$

$k < 1$

Justificativa:

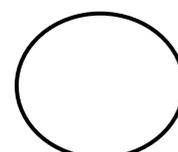
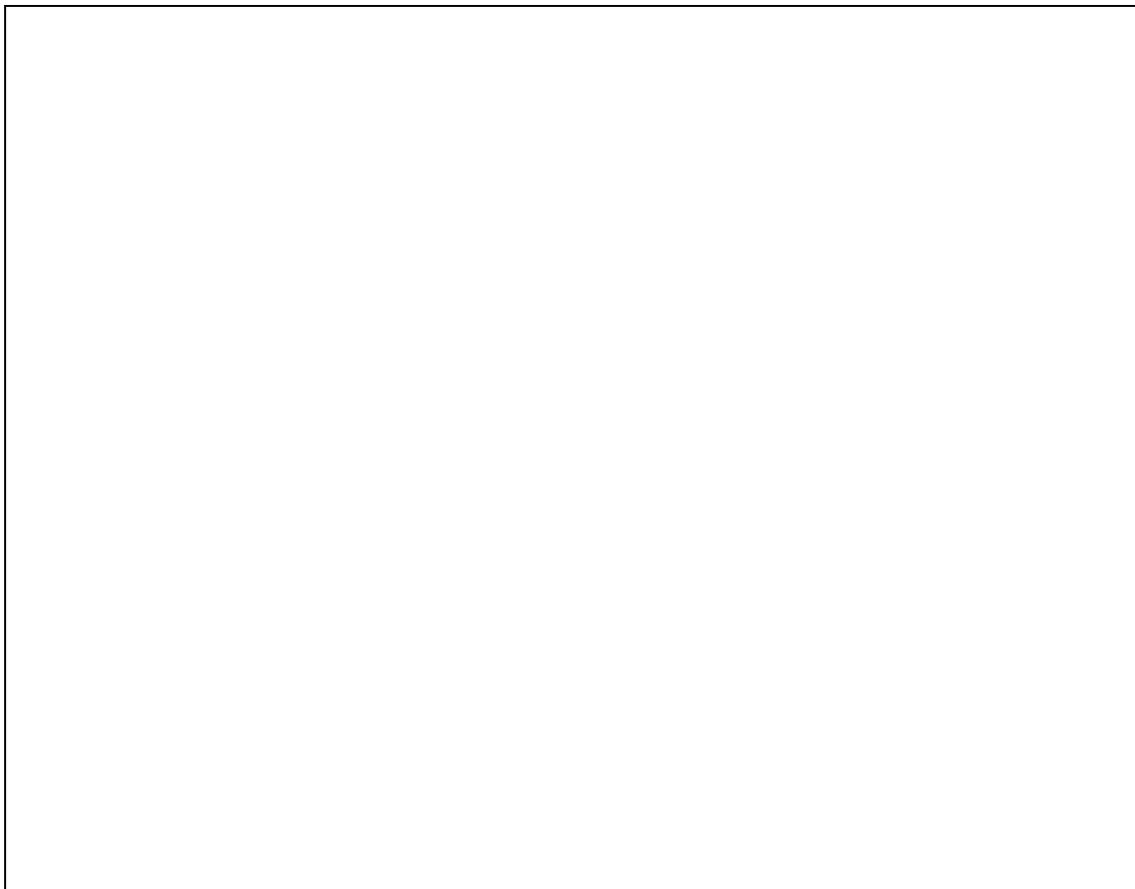


$k > 1$

$k < 1$

Justificativa:

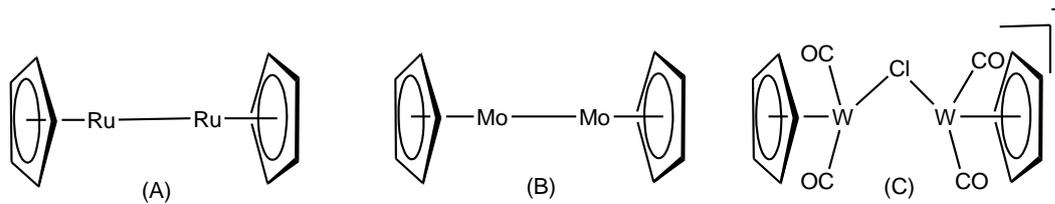
e) [15 Pontos] As moléculas BF_3 e BCl_3 são classificadas como ácidos de Lewis, pois possuem um orbital p livre no átomo boro que pode receber um par de elétrons de uma base de Lewis. Na reação com o PH_3 , o BCl_3 comporta-se como um ácido mais forte do que o BF_3 . Justifique essa observação.



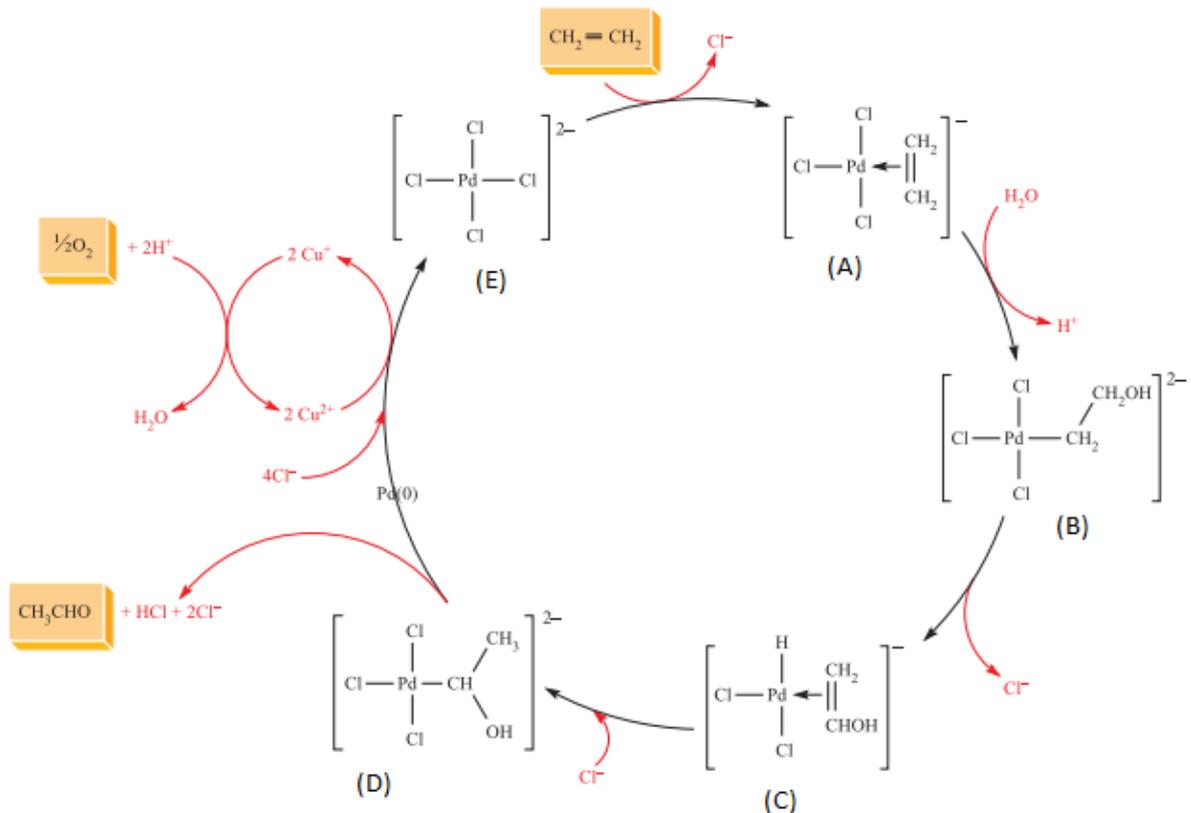
QUESTÃO 2C

Em cada item, faça o que se pede.

a) [15 Pontos] Quatro ligantes Cl^- foram omitidos em cada um dos esqueletos dos compostos diméricos A, B e C. Todos os complexos obedecem a regra dos 18 elétrons e não há ligações metal-metal adicionais. Adicione, em cada estrutura, os 4 (quatro) ligantes Cl^- que faltam, na forma mais apropriada.



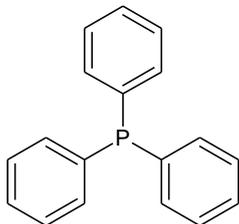
b) [20 Pontos] A figura a seguir representa um ciclo catalítico para o processo Hoechst-Wacker. Escreva a contagem de elétrons e o estado de oxidação formal do centro metálico para cada um dos compostos organometálicos apresentados (A-E). Escreva suas respostas ao lado de cada complexo.



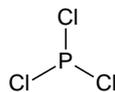
c) [25 Pontos] Há uma variedade de fosfinas comumente utilizadas na química organometálica porque elas são ligantes muito versáteis. É possível controlar propriedades estéricas e eletrônicas de átomos metálicos em um complexo, empregando fosfinas apropriadas. Coloque as seguintes fosfinas em ordem crescente de basicidade. Justifique sua resposta.



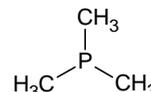
PF₃



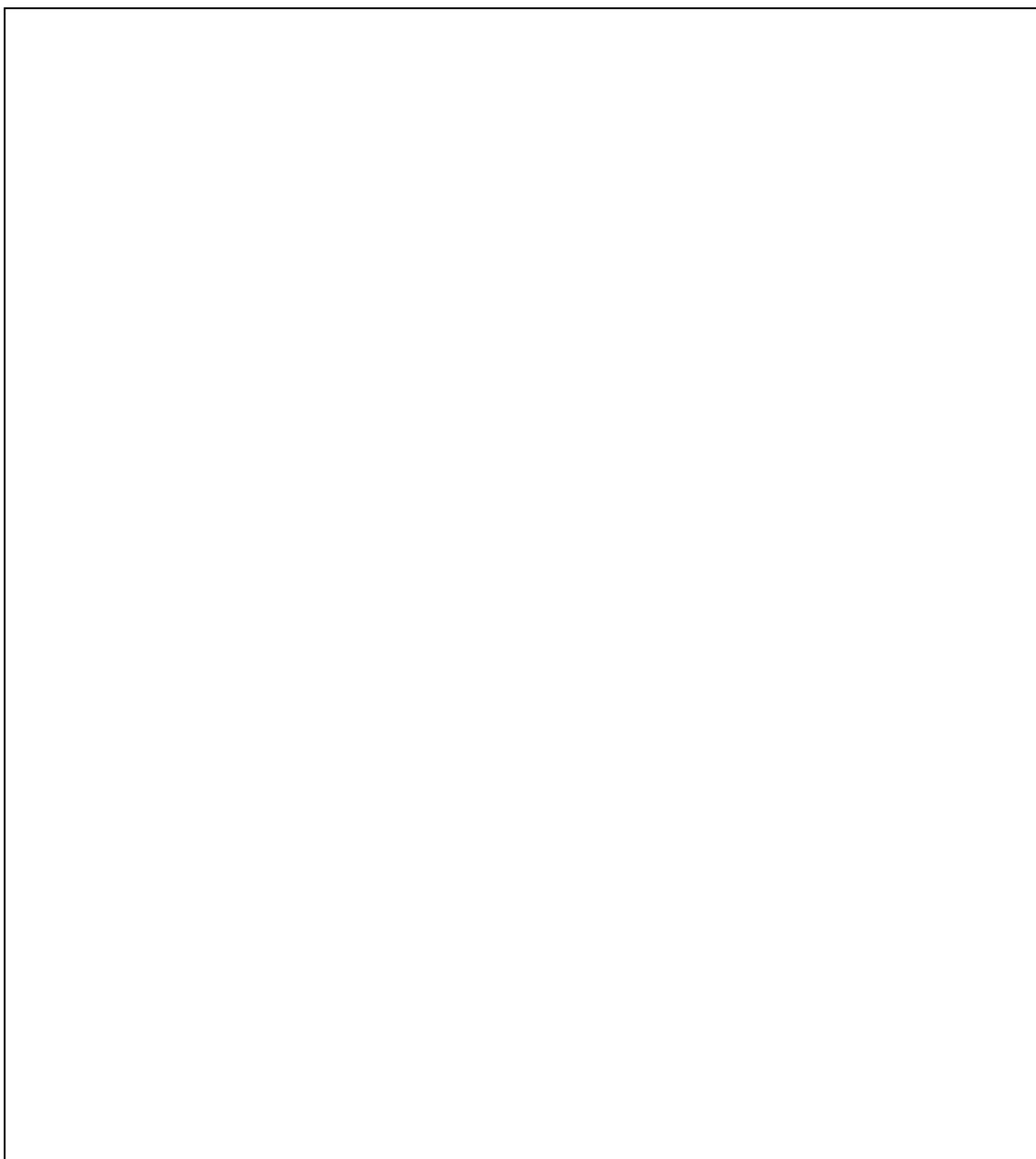
PPh₃



PCl₃



P(CH₃)₃



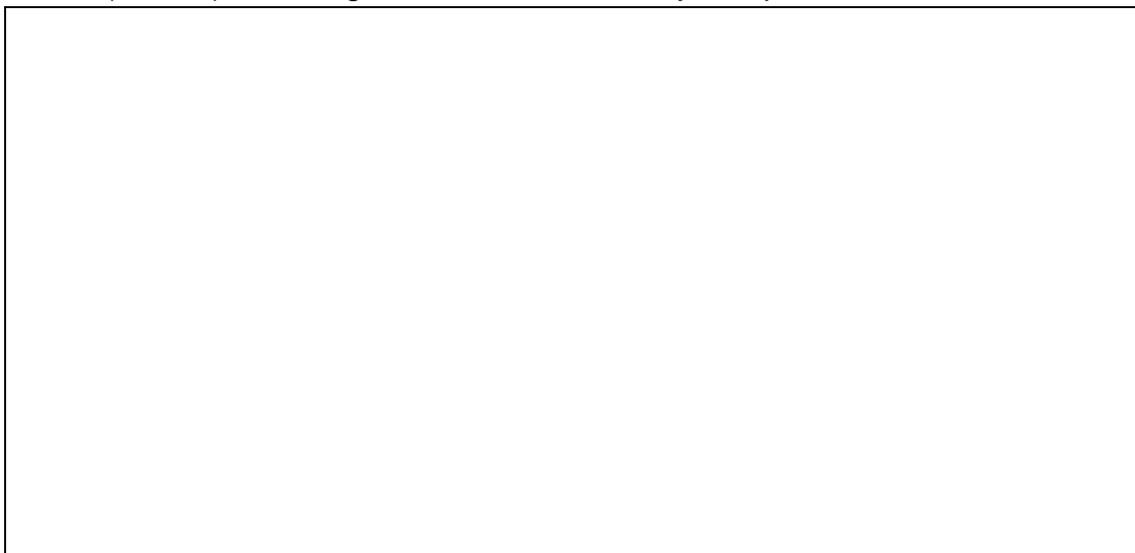
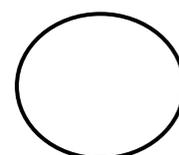
d) [30 Pontos] A análise do espectro na região do infravermelho dos três complexos seguintes mostrou um conjunto de duas bandas de IV para o estiramento CO. Sabe-se que o estiramento do CO livre apresenta banda em 2143 cm^{-1} . Justifique o menor número de onda ($\bar{\nu}$) observado para os estiramentos CO no complexo *fac*-[Mo(CO)₃(PMe₃)₃].



$\bar{\nu}(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	Composto
1945, 1854	<i>fac</i> -[Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₃]
2090, 2055	<i>fac</i> -[Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃]
2040, 1991	<i>fac</i> -[Mo(CO) ₃ (PCl ₃) ₃]



e) [10 Pontos] O complexo *cis*-[Pt(PF₃)₂(SCN)₂] é estável e fatores estéricos não tem impacto na forma de ligação do íon tiocianato ao íon Pt²⁺. Defina qual átomo (N ou S) estará ligado ao íon metálico e justifique.

Formulário:

Série Espectroquímica: $\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{PH}_3 < \text{CN}^- \approx \text{CO}$

Classificação de algumas espécies químicas como ácidos ou bases duros e macios.

	DUROS	FRONTEIRA	MACIOS
Ácidos	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{SO}_3, \text{BF}_3, \text{M}^{x+}$ (para $x \geq 4$)	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \underline{\text{SO}}_2, \underline{\text{B}}\text{Br}_3$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Hg}^{2+}, \text{BH}_3, \text{M}^0$ (metais não oxidados)
Bases	$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{O}_2^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{ClO}_4^-$	$\underline{\text{NO}}_2^-, \underline{\text{SO}}_3^{2-}, \text{N}_3^-, \text{N}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}, \underline{\text{SCN}}^-$	$\text{H}^-, \text{R}^-, \underline{\text{CN}}^-, \underline{\text{CO}}, \text{I}^-, \underline{\text{SCN}}^-, \text{R}_3\text{P}, \text{C}_6\text{H}_6, \text{R}_2\underline{\text{S}}, \text{R}\underline{\text{SH}}$

O elemento sublinhado é o sítio pelo qual ocorre a ligação química na referida classificação

Tabela Periódica dos Elementos




1																	18
1 H 1,008	2											13	14	15	16	17	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
11 Na 22,990	12 Mg 24,305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,88	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,631	33 As 74,922	34 Se 78,971	35 Br 79,904	36 Kr 84,798
37 Rb 84,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,95	43 Tc 98,907	44 Ru 101,07	44 Rh 102,906	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,414	49 In 114,818	50 Sn 118,711	51 Sb 121,760	52 Te 127,6	53 I 126,904	54 Xe 131,249
55 Cs 132,905	56 Ba 137,328	57-71	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,085	79 Au 196,967	80 Hg 200,592	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po 208,982	85 At 209,987	86 Rn 222,018
87 Fr 223,020	88 Ra 226,025	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 266	107 Bh 264	108 Hs 269	109 Mt 268	110 Ds 269	111 Rg 272	112 Cn 277	113 Uut 289	114 Fl 289	115 Uup 298	116 Lv 298	117 Uus	118 Uuo

Série dos Lantanóides

57 La 138,905	58 Ce 140,116	59 Pr 140,908	60 Nd 144,243	61 Pm 144,913	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,500	67 Ho 164,930	68 Er 167,259	69 Tm 168,934	70 Yb 173,055	71 Lu 174,967
---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

Série dos Actinóides

89 Ac 227,028	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,048	94 Pu 244,064	95 Am 243,061	96 Cm 247,070	97 Bk 247,070	98 Cf 251,080	99 Es 254	100 Fm 257,095	101 Md 258,1	102 No 259,101	103 Lr 262
---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-----------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------