

Código:

CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA PARA INGRESSO
NA PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG - 2º SEMESTRE DE 2015

09 DE JUNHO DE 2015

INSTRUÇÕES

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

CANDIDATOS AO MESTRADO

- Escolha apenas **DUAS** (02) questões de cada área para resolver. Portanto, serão **OITO** (08) QUESTÕES respondidas no total. As **questões** escolhidas serão resolvidas em sua **própria folha** no caderno de respostas.
- **ATENÇÃO:** Se você responder **TRÊS** (03) questões de uma mesma área, serão avaliadas apenas as **DUAS** (02) primeiras.
- O caderno de questões deve ser **devolvido** juntamente com o caderno de respostas.

CANDIDATOS AO DOUTORADO

- Escolha **UMA** (01) questão de cada área e outras **DUAS** (02) questões de qualquer área para resolver. Portanto, serão **SEIS** (06) QUESTÕES respondidas no total.
- As questões escolhidas serão resolvidas em sua própria folha no caderno de respostas.
- O caderno de questões deve ser **devolvido** juntamente com o caderno de respostas.

QUESTÃO 1A.

Para a realização de uma análise em pH controlado, um analista precisa preparar uma solução tampão com pH 3,5. No laboratório estão disponíveis as soluções descritas na Tabela 1A.

Tabela 1A. Informações sobre as soluções disponíveis no laboratório

Substância	Fórmula	K_a	Concentração, mol L ⁻¹
Ácido acético	CH ₃ COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	0,100
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ COOH	$6,28 \times 10^{-5}$	0,100
Ácido fórmico	HCOOH	$1,80 \times 10^{-4}$	0,100
Ácido iódico	HIO ₃	$1,70 \times 10^{-1}$	0,100
Ácido clorídrico	HCl	---	0,100
Hidróxido de sódio	NaOH	---	0,100

- Quais soluções devem ser usadas para preparar a solução tampão?
- Qual volume de cada solução deve ser utilizado para o preparo da solução tampão?
- Qual será a variação de pH se forem adicionados 20,00 mL de solução de NaOH 0,100 mol/L a 200,0 mL da solução tampão preparada?

QUESTÃO 1B.

Um analista precisa determinar o teor de cloreto de cálcio e de nitrato de cálcio em uma amostra. No laboratório estão disponíveis soluções padronizadas (Tabela 1B), soluções tampão pH 5 e 10, e os indicadores: fenolftaleína, alaranjado de metila, calcon e fluoresceína.

Tabela 1B. Soluções padronizadas disponíveis no laboratório

Substância	Concentração, mol L ⁻¹
Nitrato de prata (AgNO ₃)	0,0500
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	0,0200
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	0,200
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,100
Ácido clorídrico (HCl)	0,100

- a) Descreva um procedimento, utilizando os reagentes que estão disponíveis, para a quantificação de cloreto de cálcio e de nitrato de cálcio na amostra. Esquemas podem ser utilizados para descrição do procedimento.
- b) Supondo que:
- a amostra possui 50% de cloreto de cálcio e 30% de nitrato de cálcio,
 - 1,000 g de amostra foi solubilizada e o volume foi aferido para 1,00 L;
 - 25,00 mL da solução de amostra foram utilizados na titulação;

Qual(is) será(ão) o(s) volume(s) do(s) titulante(s) gasto(s) na(s) titulação(ões)?

QUESTÃO 1C.

Uma estratégia bastante utilizada na separação de cátions metálicos é a precipitação seletiva dos mesmos, por meio da adição de um agente precipitante.

Considere uma solução aquosa contendo $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Mg^{2+} , os quais se deseja separar por meio da adição de hidróxido de sódio.

a) Qual dos cátions irá precipitar primeiro? Explique de forma sucinta.

b) É possível precipitar estas espécies de forma seletiva? Apresente todos os cálculos que comprovem sua resposta.

Importante: Para que a separação por precipitação seja considerada eficiente, é necessário que, ao iniciar a precipitação do segundo cátion, reste em solução no máximo 0,1% da concentração analítica do primeiro cátion precipitado.

Dados: $K_{ps} \text{ Fe(OH)}_3 = 2,0 \times 10^{-39}$

$K_{ps} \text{ Mg(OH)}_2 = 7,1 \times 10^{-12}$

FÓRMULAS E DADOS GERAIS

$K' = \frac{K}{\alpha_M \alpha_L}$	$\alpha_0 = \frac{1}{(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)}$
$\alpha_1 = \beta_1 \alpha_0 [L]$	$\alpha_n = \beta_n \alpha_0 [L]^n$
$\alpha_M = [M] / c_T$	$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 K_2 \dots K_n$
$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$	$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$
$[H^+] = K_a \left(\frac{C_a}{C_b} \right)$	$pH = pK_a - \log \left(\frac{C_a}{C_b} \right)$
$K_w = K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$	$S = \frac{K_{ps}}{[M]} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$
$\log K = \frac{n(E_{cathode}^0 - E_{anode}^0)}{0,0592}$	$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$

QUESTÃO 2A.

Considere os seguintes complexos:

- I. tetracarbonilníquel(0)
- II. cloreto de tetraminopaládio(II)
- III. hexafluorocromato(III) de potássio
- IV. hexaclororodíio(III) de sódio

a) Um desses complexos apresenta geometria octaédrica e é de spin baixo. Apresente a fórmula desse complexo e considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), apresente o diagrama de energia preenchido com os elétrons e calcule o valor da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC).

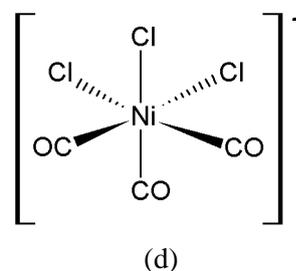
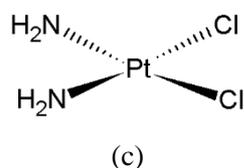
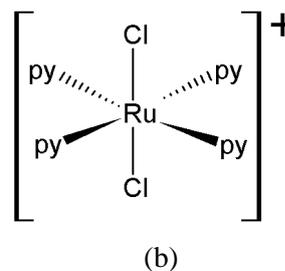
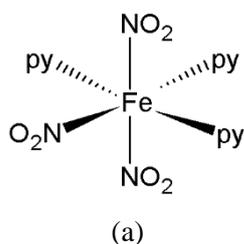
b) Um desses complexos apresenta geometria quadrada. Apresente a fórmula desse complexo e considerando a Teoria de Campo Cristalino, apresente o diagrama de energia preenchido com os elétrons.

c) Justifique, utilizando argumentos da TCC, por que a reação de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com íon cianeto leva à formação de $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ contendo um único elétron desemparelhado, mas com íons iodeto, a reação resulta na formação do complexo $[\text{MnI}_4]^{2-}$ que apresenta cinco elétrons desemparelhados.

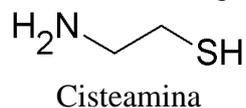
QUESTÃO 2B.

Faça o que se pede em cada item abaixo.

a) Dê o nome correto para cada um dos complexos representados abaixo.



b) Considere a estrutura do ligante apresentada abaixo.



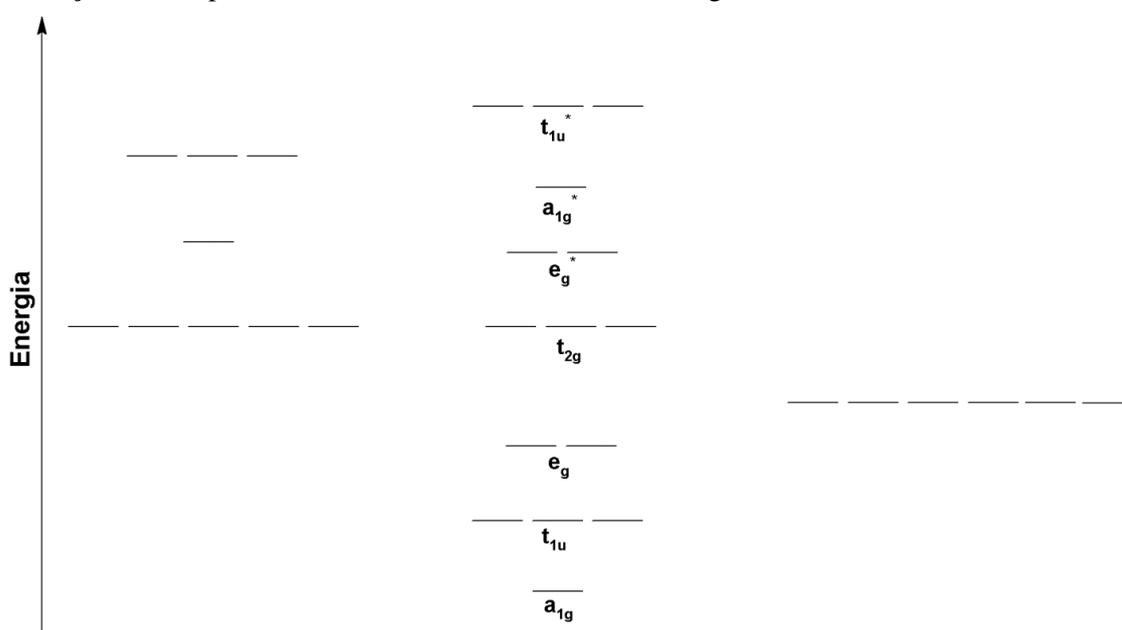
Quando íons cloreto e cisteamina reagem com íons Cr^{3+} , forma-se um complexo octaédrico monometálico, que contém o mesmo número dos dois ligantes. Sabendo que o ligante cisteamina é bidentado, indique o número total de isômeros e desenhe as estruturas de todos os isômeros possíveis.

c) Um aluno de pós-graduação preparou o composto de fórmula mínima $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$, obtendo três isômeros. O primeiro não reage nem com o AgNO_3 nem com etilenodiamina (en), sendo opticamente inativo. O segundo isômero reage com AgNO_3 , mas não com en, e é também opticamente inativo. O terceiro isômero é opticamente ativo e reage tanto com AgNO_3 como com en. Escreva a fórmula estrutural dos três isômeros

QUESTÃO 2C.

Considere o seguinte íon complexo: hexaaquoferro(II).

- a) Dê a configuração eletrônica do átomo de ferro e do íon Fe^{2+} .
- b) Indique se o complexo é de spin alto ou baixo. Justifique sua resposta, utilizando dois argumentos da Teoria de Campo Cristalino.
- c) Utilizando o diagrama de níveis de energia apresentado abaixo, faça o preenchimento eletrônico dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares para o complexo citado. Faça a atribuição correta para os orbitais do centro metálico e dos ligantes.



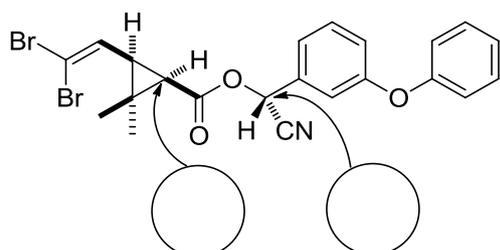
- d) Determine a ordem de ligação σ total e também o valor da ordem de ligação σ entre o centro metálico e cada ligante água.
- e) Considerando que todos os ligantes água sejam substituídos pelo ligante nitro o que deve ocorrer com o valor de Δ_0 ? Escreva a equação química que representa esse processo.

Formulário:

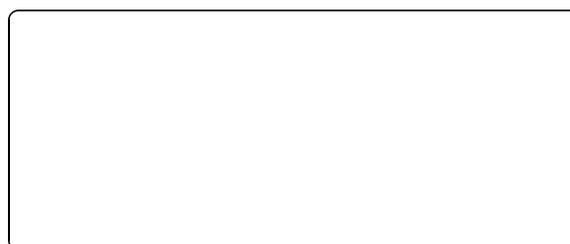
Série espectroquímica: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^-$, $\text{F}^- < \text{ureia}$, $\text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py}$, $\text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy}$, $\text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

QUESTÃO 3A.

O isômero (I) da deltametrina é um inseticida potente, descrito pela primeira vez em 1974 por Michael Elliot, na Inglaterra. O enantiômero desse composto é inativo, e os demais isômeros apresentam também baixa atividade ou são inativos.



(I) Deltametrina



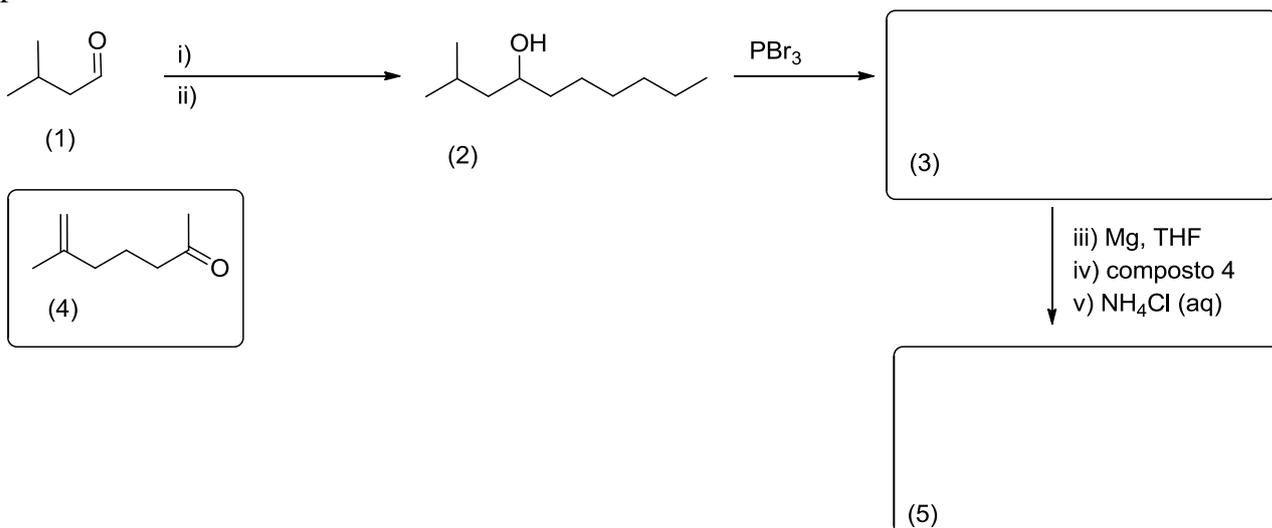
(II) Enantiômero da Deltametrina

- Indique nos círculos acima as configurações absolutas (*R/S*) dos átomos de carbono assimétricos.
- Qual é a estereoquímica (*E/Z*) da ligação dupla carbono-carbono? Justifique sua resposta.
- Escreva no quadro acima a fórmula estrutural do enantiômero do composto (I).
- A reação de (I) com NaOH aquoso sob aquecimento resulta na formação de um sal orgânico e um composto de fórmula $C_{13}H_{10}O_2$. Represente o mecanismo da reação de hidrólise de modo a justificar a formação dos dois compostos. Indique claramente as fórmulas estruturais dos dois produtos orgânicos formados.

QUESTÃO 3B.

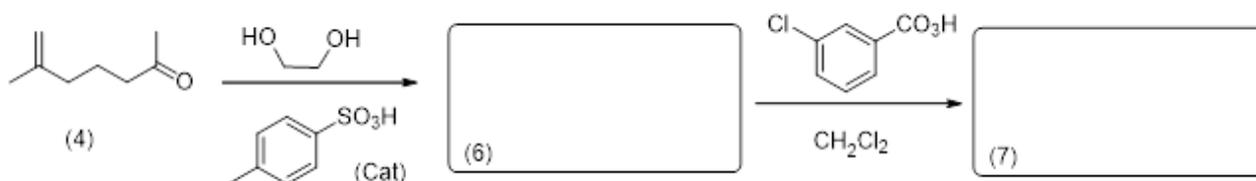
Nos esquemas de reação dados a seguir, complete com os reagentes ou produtos conforme indicados.

Esquema 1 – Síntese do composto (5) que foi submetido a testes em indústria de perfumes.



- Forneça as fórmulas dos reagentes i) e ii) bem como dos compostos (3) e (5).
- Proponha uma rota sintética para o composto (4), sendo que os materiais de partida devem ter 4 átomos de carbono cada. Indique todos os reagentes necessários.

Esquema 2 – O composto (4) é bifuncional e foi submetido às condições reacionais indicadas.

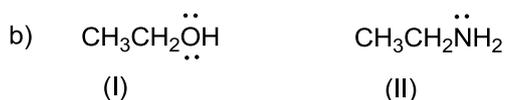


- Forneça as fórmulas dos compostos (6) e (7) nos quadros acima.
- Represente todas as etapas do mecanismo da formação do composto (6).

QUESTÃO 3C.

Com relação à basicidade de compostos orgânicos, resolva as questões a seguir:

A) Dentre os pares de compostos listados a seguir, indique qual é o mais básico em meio aquoso. Justifique sua resposta destacando o principal efeito responsável pelas diferenças na basicidade.



B) Quando dissolvidas em clorobenzeno (solvente aprótico) a tripropilamina é mais básica que a propilamina. Por outro lado, em meio aquoso, a ordem de basicidade dessas aminas é inversa. Explique esses resultados, destacando os efeitos estereoeletrônicos e forças intermoleculares envolvidas e predominantes em cada caso.

QUESTÃO 4A.

Um mol de gás CO, descrito pela equação de van der Waals a 300K expande-se isotermicamente e reversivelmente de 25 dm³ para 75 dm³ (a=1,485 atm L² mol⁻¹; b = 0,03985 L mol⁻¹). Sabendo-se que para o gás de van der Waals $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ e de acordo com os dados fornecidos no problema, calcule Q, W e ΔU.

QUESTÃO 4B.

Um mol de um gás ideal, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, inicialmente a 0°C , $0,01\text{ m}^3$ e $1,0\text{ Mpa}$, sofre uma transformação em quatro estágios.

- a) Para cada estágio calcule W , Q , ΔU , ΔH .

Estágio I: Expansão isotérmica para um volume dez vezes maior que o volume inicial.

Estágio II: Expansão adiabática até uma temperatura de -10°C e volume de $0,477\text{ m}^3$.

Estágio III: Compressão isotérmica para um volume dez vezes menor que o da etapa II.

Estágio IV: Compressão adiabática até as condições iniciais.

- b) Para a transformação global, (I) + (II) + (III) + (IV), calcule W , Q , ΔU , ΔH .
- c) Através dos resultados encontrados, este ciclo representa a um processo reversível ou irreversível? Justifique.
- d) Calcule o rendimento desta máquina térmica.

QUESTÃO 4C.

Considere a expressão geral do trabalho (w) dada por

$$w = -\int p \, dv$$

Por meio da integração da expressão acima é possível determinar a expressão de trabalho para casos particulares de transformação de estado, como, por exemplo, transformações isotérmicas, adiabáticas, isobáricas e isovolumétricas.

- (a) Considerando que um gás comporta-se idealmente, deduza as expressões de trabalho para as transformações citadas (isotérmica, adiabática, isobárica e isovolumétrica).
- (b) Levando em conta que um gás seja considerado real e utilizando o modelo do gás de van der Waals, determine a expressão de trabalho para as transformações citadas (isotérmica, adiabática, isobárica e isovolumétrica).
- (c) Calcule o trabalho produzido na expansão isotérmica de um mol do gás N_2 , a $0^\circ C$ ($a=1,390 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-1}$; $b = 0,03913 \text{ L mol}^{-1}$), de $0,030$ a $0,080 \text{ m}^3$, empregando as equações deduzidas nas letras (a) e (b) deste problema.
- (d) O que você pode concluir a respeito dos valores encontrados na letra (c).

Formulário

$$R = 0,082057 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,98717 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02252 \times 10^{23} \text{ partículas mol}^{-1}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 10^{-5} \text{ bar} = (1 \times 10^{-5} / 1,01325) \text{ atm} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$Z = pV_m/RT \quad pV_m = RT \quad (p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

$$pV_m = RT[1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + D(T)/V_m^3 + \dots]$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad H = U + pV$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \quad C_P = (\partial H / \partial T)_P \quad C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma R/C_V}$$

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T$$

$$dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$$

$$G = H - TS \quad A = U - TS \quad dG = Vdp - SdT$$

$$dH = Vdp + TdS \quad \Delta_{\text{transição}} S = \frac{\Delta_{\text{transição}} H}{T_{\text{transição}}}$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad \text{Para sólidos e líquidos}$$

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln\left(\frac{P}{P'}\right) = -\frac{\Delta_{\text{transição}} H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_{\text{transição}} S_m^\ominus}{T} \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{P}{P'}\right) = -\frac{\Delta_{\text{transição}} H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_{\text{transição}} H_m^\ominus}{RT'}$$

Regra das fases de Gibbs: $F = C - P + 2$

F, graus de liberdade, C, números de componentes, P, número de fases.

Classificação Periódica dos Elementos Químicos

1																	18	
1	H																	He
1	Hidrogênio 1,0																	Hélio 4,0
2	3	4											5	6	7	8	9	10
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
2	Lítio 6,9	Bélio 9,0											Boro 10,8	Carbono 12,0	Nitrogênio 14,0	Oxigênio 15,9	Fúor 18,9	Neônio 20,1
3	11	12											13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Sódio 22,9	Magnésio 24,3											Alumínio 26,9	Silício 28,0	Fósforo 30,9	Enxofre 32,0	Cloro 35,4	Argônio 39,9
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Potássio 39,0	Cálcio 40,0	Escândio 44,9	Titânio 47,8	Vanádio 50,9	Crômio 51,9	Manganês 54,9	Ferro 55,8	Cobalto 58,9	Níquel 58,6	Cobre 63,5	Zinco 65,3	Gálio 69,7	germânio 72,6	Ársênio 74,9	Selênio 78,9	Bromo 79,9	Criptônio 83,8
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Rubídio 85,4	Estrôncio 87,6	Ítrio 88,9	Zircônio 91,2	Nióbio 92,9	Molibdênio 95,9	Técncio 98,9	Rútenio 101,0	Ródio 102,9	Paládio 106,4	Prata 107,8	Cádmio 112,4	Índio 114,8	Estanho 118,7	Antimônio 121,7	Telúrio 127,6	Iodo 126,9	Xenônio 131,2
6	55	56	57 a 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6	Césio 132,9	Bário 137,3	Lantânio	Háfnio 178,4	Tântalo 180,9	Tungstênio 183,8	Rênio 186,2	Osmio 190,2	Írídio 192,2	Platina 195,0	Ouro 196,9	Mercurio 200,5	Tálio 204,3	Chumbo 207,2	Bismuto 208,9	Polônio 209,9	Astato 209,9	Radônio 222,0
7	87	88	89 a 103	104	105	106	107	108	109									
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
7	Frâncio 223,0	Rádio 226,0	Actínio	Rúterfórdio 261	Dubnio 262	Seabórgio ---	Bóhrio ---	Hátsio ---	Mitânio ---									

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lantânio 138,9	Cério 140,1	Praseodímio 140,9	Neodímio 144,2	Promédo 146,2	Samário 150,3	Europio 151,9	Gadolínio 157,2	Térbio 158,9	Dísprosio 162,5	Hólmio 164,9	Érbio 167,2	Túlio 168,9	Ítrbio 173,0	Lutécio 174,9
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actínio 227,0	Tório 232,0	Protactínio 231,0	Urânio 238,0	Neptúnio 237,0	Plutônio 239,0	Americio 241,0	Cúrio 244,0	Bérgúlio 249,0	Califórnio 252,0	Einsteinio 252,0	Férmio 257,1	Mendelevio 258,1	Nobelio 259,1	Laurêncio 262,1