



Código:

CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTOS EM QUÍMICA PARA
INGRESSO NA PÓS-GRADUAÇÃO (MESTRADO) DO DQ/UFMG
NO 2º SEMESTRE DE 2011

13 de JULHO de 2011

OBS: O caderno de questões deve ser devolvido juntamente com o caderno de respostas.

PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 1

QUESTÃO 1A Calcular o pH da solução resultante da mistura de 40,00 mL de NH_3 0,100 mol/L com 20,00 mL de:

a) HCl 0,100 mol/L

b) NH_4Cl 0,200 mol/L

Dados: $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$

QUESTÃO 1B Deseja-se preparar 500,0 mL de solução tampão de pH 4,0 a partir de soluções aquosas de concentração 0,100 mol/L.

a) Com base no quadro abaixo escolha o melhor sistema para a preparação desse tampão.

b) Calcule o volume necessário para fazer o tampão.

| Substância | Fórmula | pKa | pKb |
|--------------------|-----------------------------------|------|-------|
| ácido benzóico | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | 4,20 | 9,80 |
| ácido acético | CH_3COOH | 4,74 | 9,26 |
| ácido ciânico | HCNO | 3,66 | 10,34 |
| amônia | NH_3 | 9,25 | 4,75 |
| trimetilamina | $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | 9,91 | 4,09 |
| anilina | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | 4,62 | 9,38 |
| ácido clorídrico | HCl | --- | --- |
| hidróxido de sódio | NaOH | --- | --- |

QUESTÃO 1C Uma amostra de 1,2000 g, contendo cloreto de cálcio e nitrato de cálcio como constituintes principais, foi usada para preparar 500,0 mL de solução. Três alíquotas de 50,00 mL dessa solução foram analisadas pelo método de Mohr, tendo sido consumido um volume médio de nitrato de prata, de concentração 0,0995 mol/L, igual a 14,15 mL. Três alíquotas de 25,00 mL da mesma solução consumiram um volume médio de solução de EDTA 0,0100 mol/L igual a 42,50 mL. Calcule a porcentagem de cloreto de cálcio ou de nitrato de cálcio na amostra.

PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 2

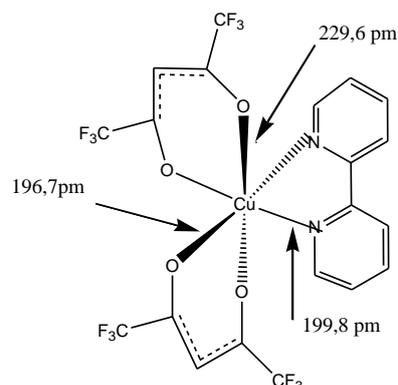
QUESTÃO 2A

- a) Quando $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ é tratado com HCl concentrado, dois compostos tendo ambos a fórmula $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (rotulados como **I** e **II**, de agora em diante) são obtidos. **I** pode ser convertido em **II** acrescentando HCl diluído e aquecendo a mistura até ebulição. A solução de **I** reage com ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) formando $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$. O composto **II** não reage com o ácido oxálico. Determine as configurações de **I** e **II** e as respectivas geometrias dos dois complexos.
- b) Entre os metais cádmio, rubídio, cromo, chumbo, estrôncio e paládio, quais podem ser encontrados em minerais de aluminossilicatos e quais em sulfetos? Justifique sua resposta.

QUESTÃO 2B

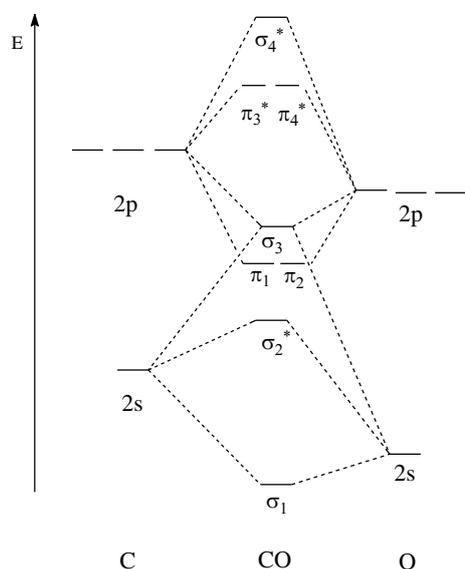
- a) A adição de PEtPh_2 a NiBr_2 a -78°C em CS_2 produz um complexo diamagnético de cor vermelha e fórmula mínima $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ o qual é convertido a um complexo paramagnético de cor verde à temperatura ambiente e que apresenta a mesma fórmula mínima. Proponha uma geometria para os 2 produtos e justifique sua resposta usando os diagramas da TCC.

- b) Considere o complexo $[\text{Cu}\{\text{OC}(\text{CF}_3)\text{CHC}(\text{CF}_3)\text{O}\}_2(\text{bipy})]$ cujas distâncias de ligação Cu-N, em pm, estão representadas na figura ao lado. Justifique as distâncias de ligação observadas e esquematize o diagrama de desdobramento para os orbitais d do metal em função do campo cristalino em questão.



- QUESTÃO 2C** Encontra-se abaixo o diagrama de orbitais moleculares do CO, um ligante bastante versátil em química de coordenação.

Diagrama de orbitais moleculares do CO



- a) Desenhe este diagrama de orbitais moleculares na folha de respostas, preencha-o, indique os orbitais HOMO e LUMO da molécula e mostre por que o CO se coordena aos centros metálicos através do átomo de carbono.
- b) Esquematize os orbitais envolvidos na interação M-CO (M= metal de transição). Qual é o efeito na ligação $\text{C}\equiv\text{O}$?

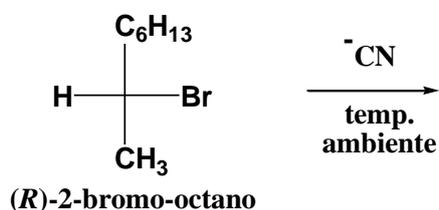
PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 3

QUESTÃO 3A

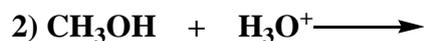
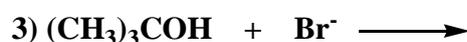
- a) Quando o propino, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, é tratado com íon hidreto, H^- , o produto é $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ e não $^-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. Justifique;
- b) Mostre através de equação química o que acontece quando o álcool etílico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é adicionado a uma solução de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$
- c) Os pKas dos íons anilínio e metilamônio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ e CH_3NH_3^+ , são respectivamente 4,6 e 10,6. Com base neste fato, decida se a anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ é uma base mais forte ou mais fraca que a metilamina, CH_3NH_2 .

QUESTÃO 3B

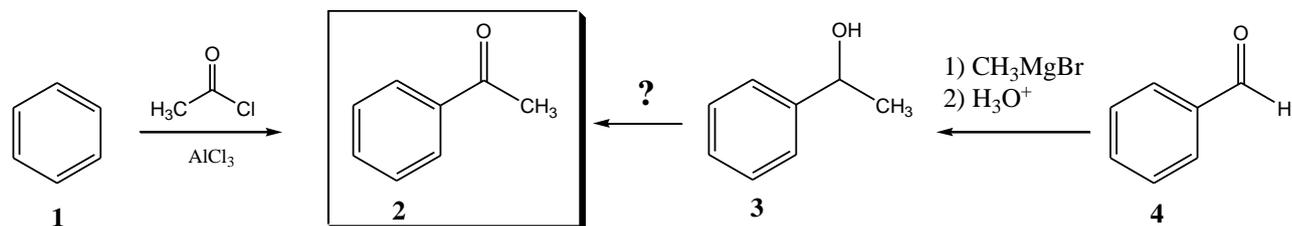
- a) Escreva o mecanismo detalhado (com setas curvas) da reação de solvólise com água (hidrólise) do brometo de *t*-butila, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$;
- b) Forneça o produto da reação abaixo, indicando a estereoquímica obtida.



- c) Justifique porque cada uma das reações abaixo não ocorreria por um mecanismo de substituição nucleofílica.



- QUESTÃO 3C** A acetofenona **2** pode ser obtida em laboratório a partir do benzeno **1** ou do benzaldeído **4** segundo as reações mostradas abaixo:



- a) A reação de transformação de **1** em **2** é uma substituição eletrofílica aromática. Porque esta reação recebe este nome e qual a função do cloreto de alumínio? Explique claramente;
- b) Que tipo de reação está ocorrendo na passagem de **3** para **2**? Cite um reagente capaz de realizar esta transformação;
- c) Forneça o mecanismo, com setas curvas, da transformação do benzaldeído **4** no álcool **3** por reação com o reagente de Grignard indicado.

PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 4

QUESTÃO 4A Um mol de etano, C_2H_6 , é queimado em excesso de oxigênio, à pressão constante e igual a 1 bar, de acordo com a equação química (não balanceada) abaixo. A Tabela 1 apresenta alguns dados termodinâmicos das substâncias químicas que participam desta reação de queima, na temperatura de $25^\circ C$.

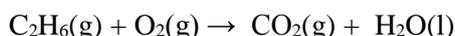


Tabela 1: Algumas propriedades termodinâmicas para as substâncias etano, oxigênio, dióxido de carbono e água a $25^\circ C$.

| | $C_2H_6(g)$ | $O_2(g)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ |
|---|-------------|----------|-----------|-----------|
| $\Delta_f H^\circ / kJ \text{ mol}^{-1}$ | -84,68 | 0 | -393,51 | -285,83 |
| $C_{p,m}^\circ / J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 52,63 | 29,355 | 37,11 | 75,29 |
| $S_m^\circ / J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 229,60 | 205,138 | 213,74 | 69,91 |

- Nas condições de temperatura de $25^\circ C$ e pressão de 1 bar, a reação de combustão do etano é espontânea ou não? Justifique **amplamente** sua resposta utilizando argumentos termodinâmicos.
- Calcule a variação de entropia observada nas vizinhanças pelo processo de combustão de um mol de etano à $25^\circ C$.
- Considerando todos os gases envolvidos na reação de combustão do etano como gases perfeitos, calcule o volume (em mm^3) de dióxido de carbono produzidos pela queima completa de $3,5 \times 10^{-6}$ mol de etano à temperatura de $53^\circ C$ e pressão de 1 atm.

QUESTÃO 4B Um mol de gás ideal monoatômico, inicialmente à temperatura de $25^\circ C$, sofre uma expansão reversível adiabática, com uma variação de volume de 22,4 L para 44,8 L. A capacidade térmica específica molar deste gás ideal vale $c_{v,m} = 1,5R$.

- Calcule a temperatura final alcançada por este gás após a expansão adiabática reversível ter-se completado.
- Calcule a variação de entropia observada no sistema devido a esta transformação termodinâmica.
- Considere que este mesmo sistema sofra uma transformação termodinâmica seguindo um caminho complexo envolvendo um conjunto de transformações **irreversíveis** entre os mesmos estados inicial e final estabelecidos pelo enunciado desta questão. A variação de entropia do sistema neste caso será igual ao cálculo no item (b)? Justifique.

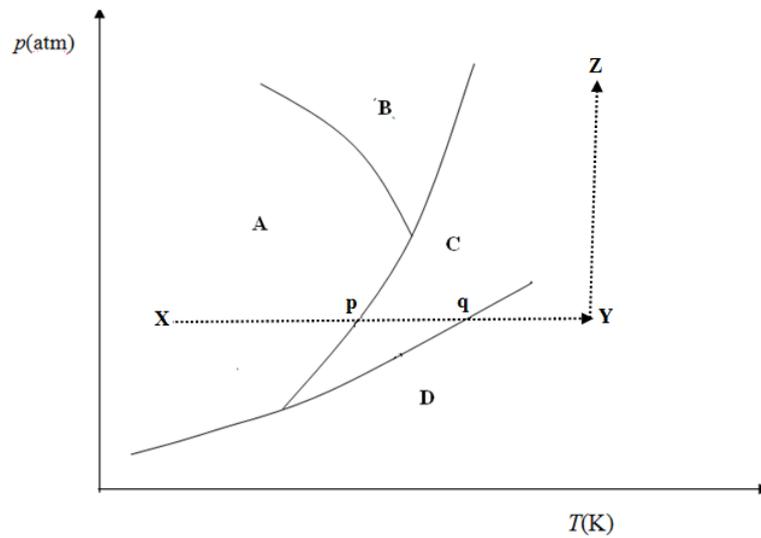
QUESTÃO 4C A função termodinâmica $A = U - TS$ é denominada energia livre de Helmholtz.

- Para um processo termodinâmico em que todo o trabalho envolvido é do tipo expansão/compressão, utilize a definição de entropia e o primeiro princípio da termodinâmica, e prove que:

$$dA = -pdV - SdT$$

- Observe o diagrama de fase de uma substância pura S, esquematizado abaixo.

ÁREA 4- Continuação



- i) Desenhe corretamente este diagrama de fase no caderno de respostas e indique no diagrama o ponto crítico e tríplice, característicos da substância S.
- ii) O que é um ponto tríplice de uma substância pura?
- iii) O que é um ponto crítico de uma substância pura?
- iv) Qual o estado físico apresentado pela substância S nas condições de temperatura e pressão correspondente à região B do diagrama acima? Justifique sua resposta.
- v) Baseado unicamente na leitura do diagrama de fase apresentado acima, descreva detalhadamente os eventos físicos que ocorrem quando a substância S é submetida a uma transformação isobárica que a leva do estado X até Y, passando pelos pontos p e q, e, a seguir, sofre uma transformação isotérmica até o ponto Z. (A pontuação desta questão será tanto maior quanto maior for o número de detalhes descritos).
- vi) Faça o esboço de um gráfico mostrando a variação da entalpia em função da temperatura para a transformação que leva a substância S do estado X até Y.

Algumas definições físico-químicas e equação de estado de gases:

| | |
|---|----------------------------|
| p | Pressão |
| T | Temperatura |
| n | Número de moles |
| $V_m = V/n$ | Volume molar |
| $Z = pV_m/RT$ | Fator de compressibilidade |
| $pV_m = RT$ | Equação dos Gases ideais |
| $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ | Equação de Van der Waals |
| $pV_m = RT[1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + D(T)/V_m^3 + \dots]$ | Expansão do Virial |

Valores numéricos de algumas constantes físico-químicas:

| | |
|---|--|
| $R = 0,082057 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | Constante dos gases ideais |
| $= 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | |
| $= 1,98717 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | |
| $N_A = 6,02252 \times 10^{23} \text{ partículas mol}^{-1}$ | Número de Avogadro |
| $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2} = 10^{-5} \text{ bar} = (1 \times 10^{-5}/1,01325) \text{ atm}$ | Conversão entre escalas de pressão |
| $T(\text{K}) = \Theta(^{\circ} \text{C}) + 273,15$ | Conversão entre escalas de temperatura |

Algumas propriedades físico-químicas de substâncias:

| | |
|--|--|
| $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ | Coefficiente de expansão (térmico) |
| $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ | Coefficiente de compressibilidade isotérmica |

Algumas relações e definições de parâmetros termodinâmicos:

| | |
|---|---------------------------------|
| $d(\)$ ou $\delta(\)$ | Uma variação infinitesimal |
| $\delta W_{\text{exp/comp}} = -p_{\text{op}}dV$ | Trabalho de expansão/compressão |
| p_{op} | Pressão de oposição |
| U | Energia interna |
| Q | Calor |
| $dU = \delta Q + \delta W$ | 1º Princípio da termodinâmica |
| $H = U + pV$ | Entalpia |
| $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ | Calor específico |
| $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ | Calor específico |
| $C_P - C_V = nR$ (gás perfeito) | |
| $pV^\gamma = \text{cte}$ | Adiabática para gases ideais |
| $\gamma = C_P/C_V$ | Coefficiente de Poisson |
| $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ | Entropia |

Algumas Funções termodinâmicas e suas diferenciais (para um trabalho de expansão/compressão):

| |
|------------------|
| $A = U - TS$ |
| $G = H - TS$ |
| $dH = Vdp + TdS$ |
| $dG = Vdp - SdT$ |