



Código:

CADERNO DE QUESTÕES

**PROVA DE CONHECIMENTOS EM QUÍMICA PARA
INGRESSO NA PÓS-GRADUAÇÃO (MESTRADO) DO DQ/UFMG
NO 1º SEMESTRE DE 2012**

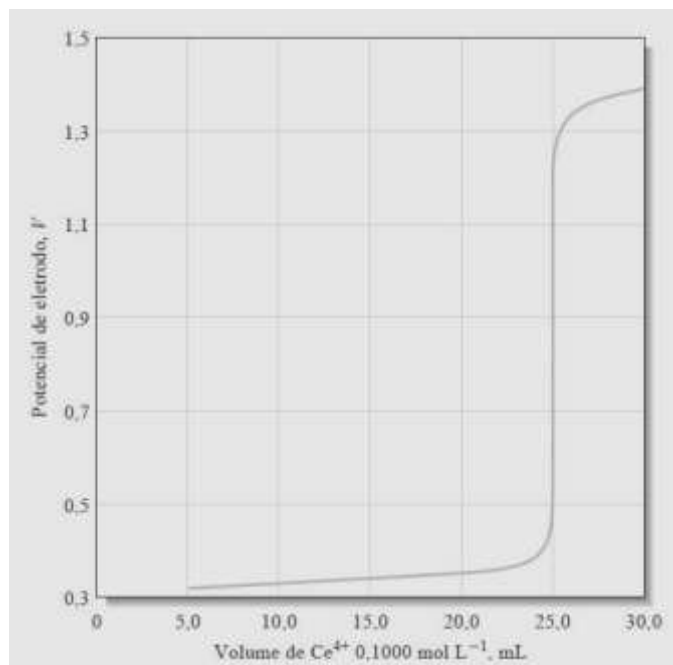
06 de FEVEREIRO de 2012

Instruções:

- Leia atentamente a prova;
- Escolha apenas 02 (duas) questões de cada área para resolver;
- Cada questão escolhida será resolvida em sua própria folha no caderno de respostas;
- O caderno de questões deve ser devolvido juntamente com o caderno de respostas.

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

QUESTÃO 1A: A curva de titulação apresentada abaixo foi obtida para a titulação de 50,00 mL de uma solução contendo U^{4+} com uma solução de Ce^{4+} a $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. A titulação foi realizada em meio de H_2SO_4 a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, constante durante todo o experimento.



Pergunta-se:

- Qual a concentração de U^{4+} na amostra?
- Qual o potencial inicial do eletrodo indicador, supondo-se que a amostra original também contenha $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} UO_2^{2+}$ resultante da oxidação de U^{4+} a UO_2^{2+} pelo oxigênio dissolvido na solução?
- Qual o potencial do eletrodo indicador após a adição de 10,00 mL de Ce^{4+} ?
- Qual o potencial do eletrodo indicador no ponto de equivalência?
- Qual o potencial do eletrodo indicador após a adição de 50,00 mL de Ce^{4+} ?

QUESTÃO 1B: Uma amostra de calcário constituída principalmente de $CaCO_3$ ($M = 100,09 \text{ g/mol}$) e $MgCO_3$ ($M = 84,31 \text{ g/mol}$) foi analisada por complexometria. Uma massa de 0,8560g dessa amostra foi dissolvida em HCl concentrado sob aquecimento. O resíduo foi filtrado em papel de filtro e descartado. O filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100,0 mL, o qual foi completado com água destilada até a marca, antes que a solução fosse homogeneizada. Esta solução foi chamada de solução estoque. A determinação de cálcio e magnésio consistiu em titulações de alíquotas de 5,00 mL da solução estoque, usando uma solução padrão de EDTA de concentração $0,0200 \text{ mol/L}$. No primeiro procedimento de titulação, realizado em triplicata e em meio tamponado

em pH 10, foram consumidos, nas três replicatas, 21,00 mL, 20,50 mL e 21,25 mL do titulante. No segundo procedimento de titulação, realizado em pH 12 (ajustado com NaOH), foram consumidos 12,30 mL, 12,05 mL e 13,00 mL do titulante, respectivamente.

- Determine o teor (% m/m) de CaCO_3 e MgCO_3 na amostra.
- Avalie a precisão da análise considerando um intervalo de confiança de 95%.

QUESTÃO 1C: Calcule o pH das seguintes soluções:

- Ácido sulfídrico (H_2S) a 0,050 mol/L. Dados: $K_{a1} = 5,7 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$.
- Hidrossulfeto de sódio (NaHS) a 0,10 mol/L. Dados para o H_2S : $K_{a1} = 5,7 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$.
- Hidroxilamina (HONH_2) a 0,10 mol/L. Dado $K_a (\text{HONH}_3^+) = 1,1 \times 10^{-6}$.

Fórmulas e dados gerais para as questões da área 1

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[P]}{[R]}$$



$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$IC = \frac{t s}{\sqrt{n}}$$

$$t_{(n=3,95\%)} = 4,30$$

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

QUESTÃO 2A: A) Explique por que a formação de uma ligação metal-ligante é um exemplo de interação ácido-base de Lewis. Exemplifique mostrando as interações.

B) Considere a reação abaixo:



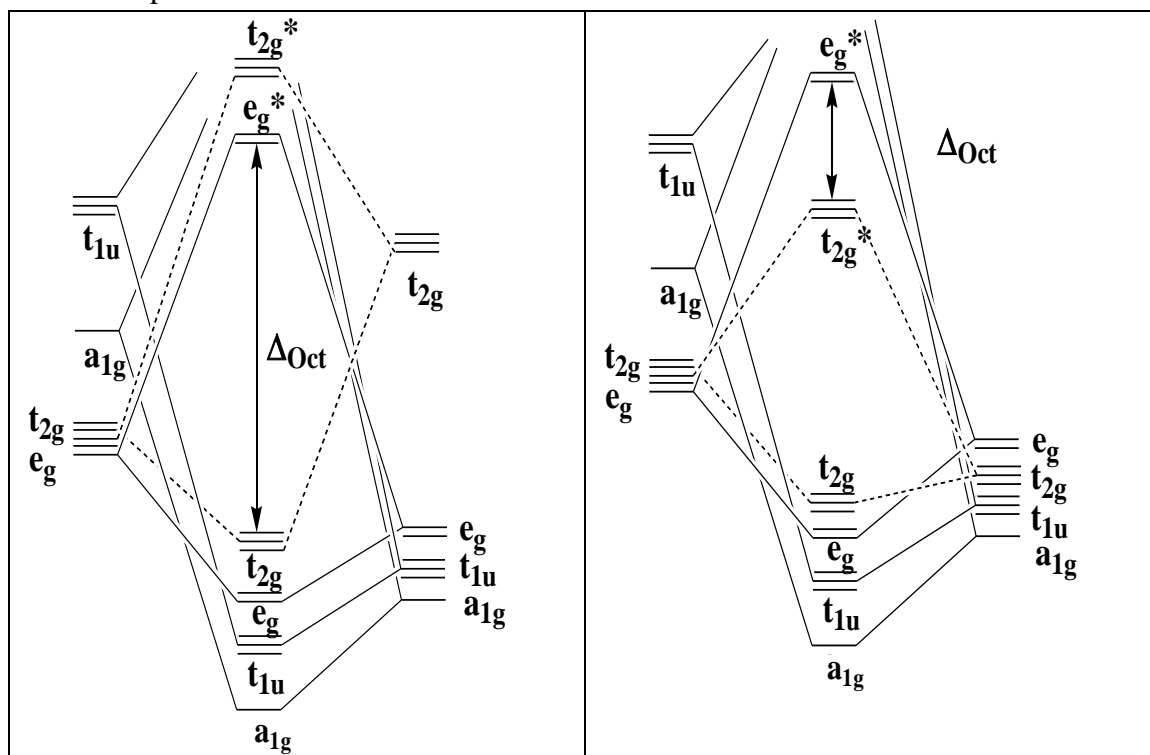
Nesse caso somente um isômero do complexo é obtido. Forneça a fórmula estrutural, com a geometria adequada, do complexo inicial.

Questão 2B: Considere os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

- Medidas de condutividade elétrica poderiam auxiliar em suas identificações? Justifique.
- Reações com AgNO_3 poderiam auxiliar em suas identificações? Justifique.
- A análise do número de ISÔMEROS poderia auxiliar em suas identificações? Justifique.

Questão 2C: Na oxiemoglobina, transportadora de oxigênio do sistema biológico, o íon Fe^{2+} se encontra em uma geometria octaédrica. Nos casos de intoxicação por monóxido de carbono, este se coordena ao ferro, substituindo a molécula de oxigênio, produzindo um complexo muito estável.

- Discuta, em termos da teoria de orbitais moleculares, por que a molécula de monóxido de carbono forma um complexo mais estável com o íon Fe^{2+} quando comparado com o oxigênio;
- Escolha um dos diagramas de níveis de energia abaixo que melhor representa o sistema σ e π desse complexo e faça o preenchimento eletrônico dos AO's e dos OM's, considerando o CO como um dos ligantes;
- Qual é a ordem de ligação σ entre o ferro e cada ligante? Qual é a ordem de ligação π total neste complexo?



Obs: falta parte do diagrama porque não precisa ser considerado.

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

QUESTÃO 3A: a) A acetonitrila, CH_3CN , tem $\text{pK}_a = 25$. Forneça a equação da reação ácido/base, mostrando o deslocamento do equilíbrio, quando 1 mol de acetonitrila reage com 1 mol de amideto de sódio, NaNH_2 (pK_a da amônia = 38). **Não coloque o íon espectador.**

b) Quais são os efeitos que explicam a acidez dos hidrogênios da acetonitrila? Explique em função da base conjugada do ácido.

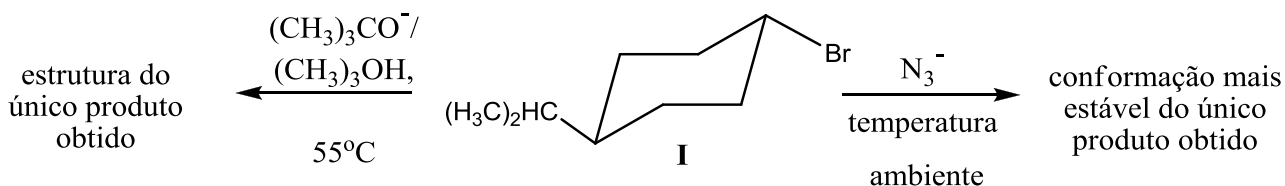
c) A utilização do metanol, CH_3OH ($\text{pK}_a = 15,5$), como solvente desta reação afetaria o seu resultado? (Não se esqueça de que o solvente é sempre utilizado em grandes quantidades, em relação aos reagentes). Responda esta questão com palavras, além de fornecer a equação da reação que pode ocorrer, mostrando o deslocamento do equilíbrio.

d) Se sua resposta da letra c) mostrou que o metanol pode afetar o resultado da reação entre a acetonitrila e o amideto de sódio, sugira qual seria o pK_a do solvente ideal para esta reação.

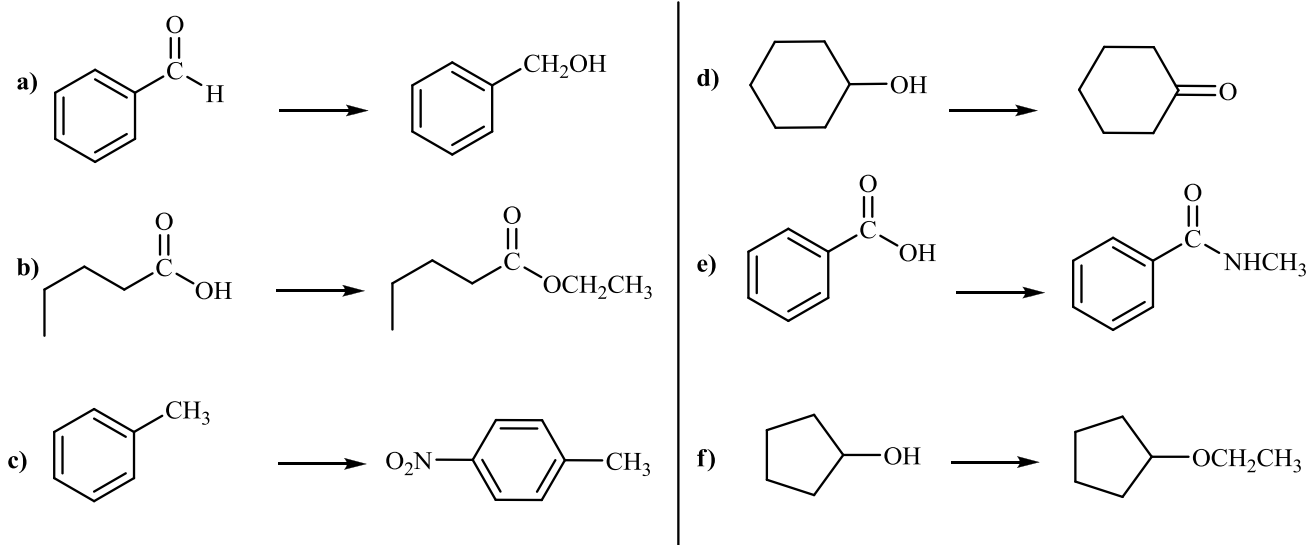
QUESTÃO 3B: a) Entre as reações de substituição nucleofílica abaixo, qual delas ocorreria mais rapidamente? E qual delas não ocorreria? Justifique suas respostas.



b) Forneça as estruturas dos produtos das reações abaixo e explique porque a reação do haleto I com o alcóxido indicado é muito lenta.



QUESTÃO 3C: Indique, em cada caso, o(s) reagente(s) capaz(es) de realizar a transformação indicada:



Em **UM DOS CASOS** (a sua escolha) mostre todo o mecanismo da reação com setas curvas.

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

Questão 4A: Calcule q , w , ΔU e ΔH para todas as transformações abaixo para um mol de um gás ideal monoatômico cujo $\bar{C}_p = \frac{5}{2}R$, inicialmente a 25°C e $2,0$ atm de pressão.

- O gás é aquecido até 300°C a volume constante.
- O gás é aquecido reversivelmente até 300°C a pressão constante.
- O gás é expandido isotérmica e reversivelmente até a pressão final de $0,5$ atm.
- O gás expande-se adiabática e reversivelmente até a pressão final de $0,5$ atm.

Quadro 1: Valores determinados para Q1.

Etapa	q / J	w / J	$\Delta U / \text{J}$	$\Delta H / \text{J}$
a				
b				
c				
d				

- Questão 4B:**
- Esboce o gráfico (em linha contínua) do potencial químico (μ) em função da temperatura, a pressão constante, para uma substância pura para as fases sólida, líquida e gasosa.
 - Identifique no diagrama cada uma das fases e as transições de fase.
 - No mesmo diagrama do item anterior, esboce o gráfico (em linhas pontilhadas) do potencial químico a uma pressão constante **menor** que a do item anterior. Considere que o volume molar do líquido é maior que o do sólido. Compare as temperaturas de equilíbrio entre as fases nas duas pressões. Explique as diferenças.

Questão 4C: Abaixo, encontra-se o diagrama de fases do sistema ouro- chumbo (Au-Pb).

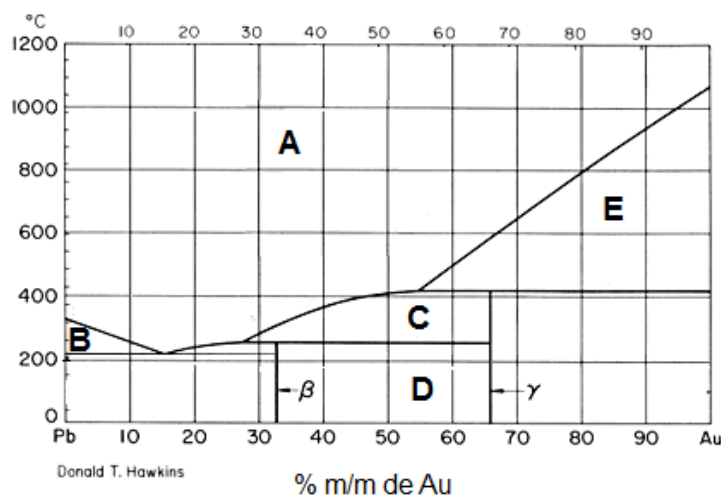


Diagrama 1. Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ouro-chumbo.

Pede-se:

- Indicar a(s) fase(s) presente(s) nas regiões identificadas de A até E.
- Indicar o número de graus de liberdade das regiões A, D e E.
- Determinar as fórmulas mínimas dos compostos β e γ formados, considerando que a massa molar do ouro é $170,0 \text{ g mol}^{-1}$ e a do chumbo é $207,2 \text{ mol}^{-1}$.
- Determinar a temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$) da fase γ .

- e) Estimar a composição e a temperatura de fusão (T_f) da mistura eutética.
 f) Esboçar a curva de resfriamento, de 1000 °C a 200 °C, de um sistema que contém 58% de ouro. Indique as principais transformações ocorridas durante o resfriamento.

Formulário:

ÁREA 4

$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$	$R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,0820578 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$PV = nRT$	$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$	
$P_1V_1 = P_2V_2$	$P_1/T_1 = P_2/T_2$	$\Delta U = q + w$	
$\dot{d}w = -p_{\text{exp}}dV$	$w = -nR T \ln(V_f/V_i)$	$T \text{ (K)} = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$	
$pV_m = RT(1 + B'p + \dots)$		$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \dots \right)$	
$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$Z = \frac{pV_m}{RT}$ ou $Z = \frac{V_m}{V_m^0}$		
$C_{v,m} = 1,5R$ gás monoatômico ideal	$C_{v,m} = 3R$ moléculas poliatômicas não lineares		
$C_p - C_v = nR$ para gases ideais	$C_v = (\partial U/\partial T)_v$	$C_p = (\partial H/\partial T)_p$	
$H = U + pV$	$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$	$F = C - P + 2$	
Processos adiabáticos reversíveis de gases ideais		$\Delta U = nC_v\Delta T$	
$\frac{V_f}{V_i} = \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^c$ $T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}}$ $c = \frac{C_{v,m}}{R}$ ou $c = \frac{C_v}{nR}$ $\frac{p_i}{p_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma}$ $\gamma = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}}$			
$\Delta_r H^{\theta}(T_2) = \Delta_r H^{\theta}(T_1) + \int \Delta_r C_p^{\theta} dT$	$\Delta_r C_p^{\theta} = \sum_{\text{produtos}} \nu C_{p,m}^{\theta} - \sum_{\text{reagentes}} \nu C_{p,m}^{\theta}$	$\Delta_r H^{\theta} = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f H^{\theta} - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f H^{\theta}$	
$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$	$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta_{\text{fus}} S = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}$
$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$	$S^{\theta}(T_2) = S^{\theta}(T_1) + \int \frac{C_p^{\theta}}{T} dT$	$\varepsilon = 1 - \frac{ q_2 }{ q_1 } = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{ w }{q_{\text{alta}}}$
Relações de Maxwell	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$
Equações fundamentais da termodinâmica	$dU = TdS - pdV$	$dH = TdS + Vdp$	$dA = -SdT - pdV$
	$A = U - TS$	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$
	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$	
$\Delta_r S^{\theta} = \sum_{\text{produtos}} \nu S^{\theta} - \sum_{\text{reagentes}} \nu S^{\theta}$	$\Delta_r G^{\theta} = \sum_{\text{produtos}} \nu \Delta_f G^{\theta} - \sum_{\text{reagentes}} \nu \Delta_f G^{\theta}$	$\mu = \mu^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}}$	
$G_m = G_m^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}}$	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} S}{\Delta_{\text{fus}} V}$	$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta_{\text{fus}} V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$	
$\ln \frac{p}{p^*} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V_m$	$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \mu$