



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas – ICEx

Departamento de Química

Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Pampulha

31270-901 - Belo Horizonte, MG, Brasil

U F *m* G

Código:

CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTOS EM QUÍMICA PARA INGRESSO NA
PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG
2º SEMESTRE DE 2014

03 de JUNHO de 2014

INSTRUÇÕES

- Leia atentamente a prova.
- **CANDIDATOS AO MESTRADO:** Escolha apenas **DUAS** (02) questões de cada área para resolver. Portanto, serão **OITO** (08) QUESTÕES respondidas no total.
- **ATENÇÃO:** Se você responder **TRÊS** (03) questões de uma mesma área, serão avaliadas apenas as **DUAS** (02) primeiras.
- **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.
- **Desligue os seus aparelhos eletrônicos durante a prova (celular, tablet, etc).**

QUESTÃO 1A.

Um analista necessita preparar 500 mL de uma solução aquosa de ácido acético $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, a partir do reagente concentrado. Sabendo que a pureza do ácido acético concentrado é 99,0 % (m/m) e sua densidade é de $1,06 \text{ g mL}^{-1}$, pede-se:

- a) Determine o volume de ácido acético concentrado que deve ser utilizado para o preparo da solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- b) 10,00 mL da solução preparada foi padronizada com uma solução de hidróxido de sódio $0,110 \text{ mol L}^{-1}$, consumindo 12,05 mL do titulante. Determine a concentração corrigida de ácido acético da solução preparada.
- c) Determine o pH da solução de ácido acético padronizada no item (b).

Dados: $MM_{(\text{ácido acético})} = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$

$K_{a(\text{ácido acético})} = 1,75 \times 10^{-5}$

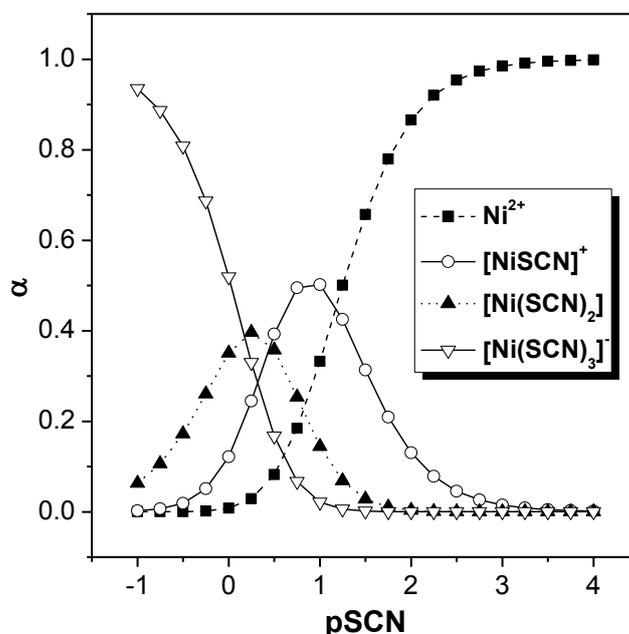
QUESTÃO 1B.

O níquel é um metal de alto valor agregado e, portanto, muito atrativo do ponto de vista econômico. Um tipo de procedimento de extração de níquel na mineração consiste na digestão ácida do mineral, convertendo todo metal para a forma de Ni^{2+} e, posterior complexação e extração do íon metálico, empregando SCN^- . Entretanto, a eficiência do processo de recuperação depende da forma na qual o metal se encontra em solução na presença do complexante. Assim, pede-se:

a) Considerando uma solução contendo o íon metálico Ni^{2+} e o complexante SCN^- , escreva todos os equilíbrios químicos envolvidos no sistema, juntamente com as respectivas constantes de equilíbrio.

b) Determine as concentrações de todas as espécies metálicas presentes em uma solução, cujas concentrações analíticas $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_{\text{KSCN}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Nestas condições, considere que o metal se encontra na presença de excesso de complexante.

c) A figura abaixo corresponde ao diagrama de distribuição do sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{SCN}^-$. Indique no gráfico os valores α das espécies metálicas, para as condições estabelecidas no item (b).



Dados:

$\log K_1 = 1,18$

$\log K_2 = 0,46$

$\log K_3 = 0,17$

QUESTÃO 1C.

O hipoclorito de sódio (NaOCl) é o ingrediente ativo (“Cloro ativo”) de quase todos os alvejantes comerciais. O íon hipoclorito hidrolisa-se em água, formando o ácido hipocloroso (HOCl), que é um oxidante muito forte e por isso pode ser utilizado para desinfetar águas e alimentos, bem como para clarear tecidos e papel. Para determinar o teor de hipoclorito em uma amostra de alvejante, um analista realizou o seguinte procedimento:

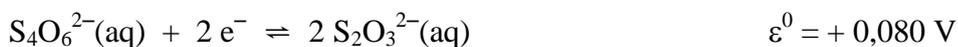
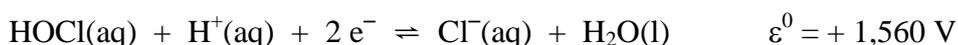
- (i) Pipetou 1,00 mL do alvejante e transferiu para um erlenmeyer, ao qual foi adicionado um volume adequado de água. Posteriormente, o meio foi acidificado;
- (ii) Adicionou excesso de iodeto de potássio;
- (iii) Adicionou uma alíquota de suspensão de amido e a solução foi titulada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,100 mol L⁻¹.

a) Qual espécie foi formada na etapa (ii) e titulada na etapa (iii)?

b) Por que foi adicionado amido ao titulado?

c) Calcule a % (m/v) de hipoclorito de sódio no alvejante considerando que 5,10 mL de tiosulfato de sódio foram gastos na titulação da amostra.

Dados: $MM_{(\text{NaClO})} = 74,44 \text{ g mol}^{-1}$

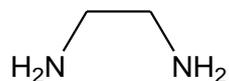


Formulário:

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

QUESTÃO 2A.

Complete o quadro abaixo considerando as espécies complexas relacionadas.



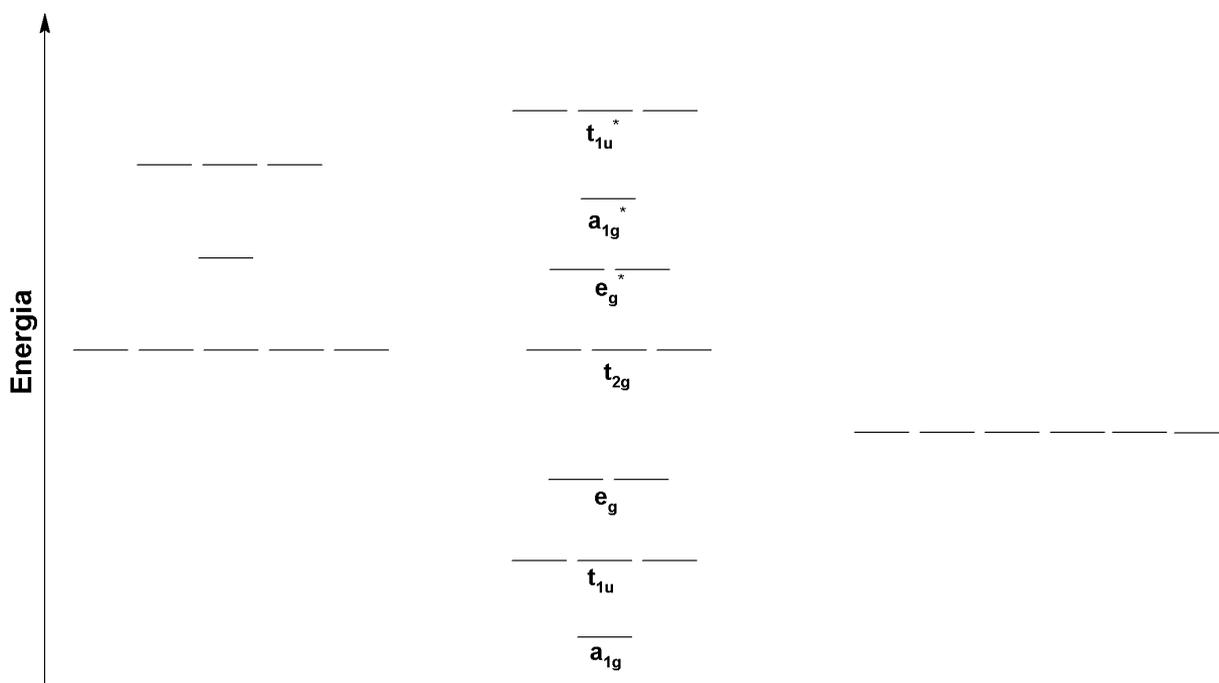
etilenodiamina (en)

	Íon diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III)	dicianodicloroaurato(III) de sódio
Fórmula do complexo		
Nox do íon metálico central		
Número de coordenação do íon metálico central		
Hibridação do íon metálico central		
Geometria do complexo		
Possuem isômeros? Em caso afirmativo, identifique o tipo de isomeria presente.		
Caso tenha isômeros, desenhe todas as estruturas possíveis, identificando cada caso.		

QUESTÃO 2B.

Considere o seguinte íon complexo: hexacianorutenato(II). **Dica:** o número atômico do elemento rutênio é 44 e a configuração eletrônica é: $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$.

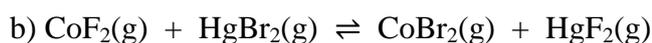
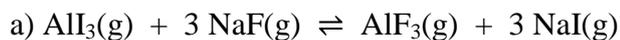
- a) O íon complexo é de spin alto ou spin baixo? Justifique sua resposta.
- b) Utilizando o diagrama de níveis de energia apresentado abaixo, faça o preenchimento eletrônico dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares para o complexo citado. Não se esqueça de atribuir adequadamente os orbitais do centro metálico e dos ligantes.



- c) Determine a ordem de ligação σ total e também o valor da ordem de ligação σ entre o centro metálico e cada ligante.
- d) Desenhe o diagrama de orbitais moleculares que melhor representa a formação das ligações π no complexo. Faça o preenchimento eletrônico dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares. Determine a ordem de ligação π total e também o valor da ordem de ligação π entre o centro metálico e cada ligante.
- e) A frequência de estiramento da ligação C-N do ligante no complexo deve ser maior ou menor do que o valor apresentado pelo ligante livre? Justifique sua resposta.

QUESTÃO 2C.

2C1. Considerando a classificação de Pearson (ácidos e bases duros e macios), faça uma previsão sobre em qual sentido (reagentes ou produtos) devem estar deslocadas as reações em fase gasosa que são representadas abaixo. Justifique sua resposta.



2C2. Considere que o íon complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução aquosa reaja com uma solução aquosa de etilenodiamina e de íons cloreto para gerar o seguinte complexo: *trans*-diclorobis(etilenodiamino)cobalto(II).

a) Escreva a equação química que representa o processo descrito.

b) Sabendo que o complexo formado é de spin alto, construa o diagrama de níveis de energia segundo a Teoria do Campo Cristalino, indique se o complexo é paramagnético ou diamagnético e calcule a EECC em termos de Dq e P.

Formulário:

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

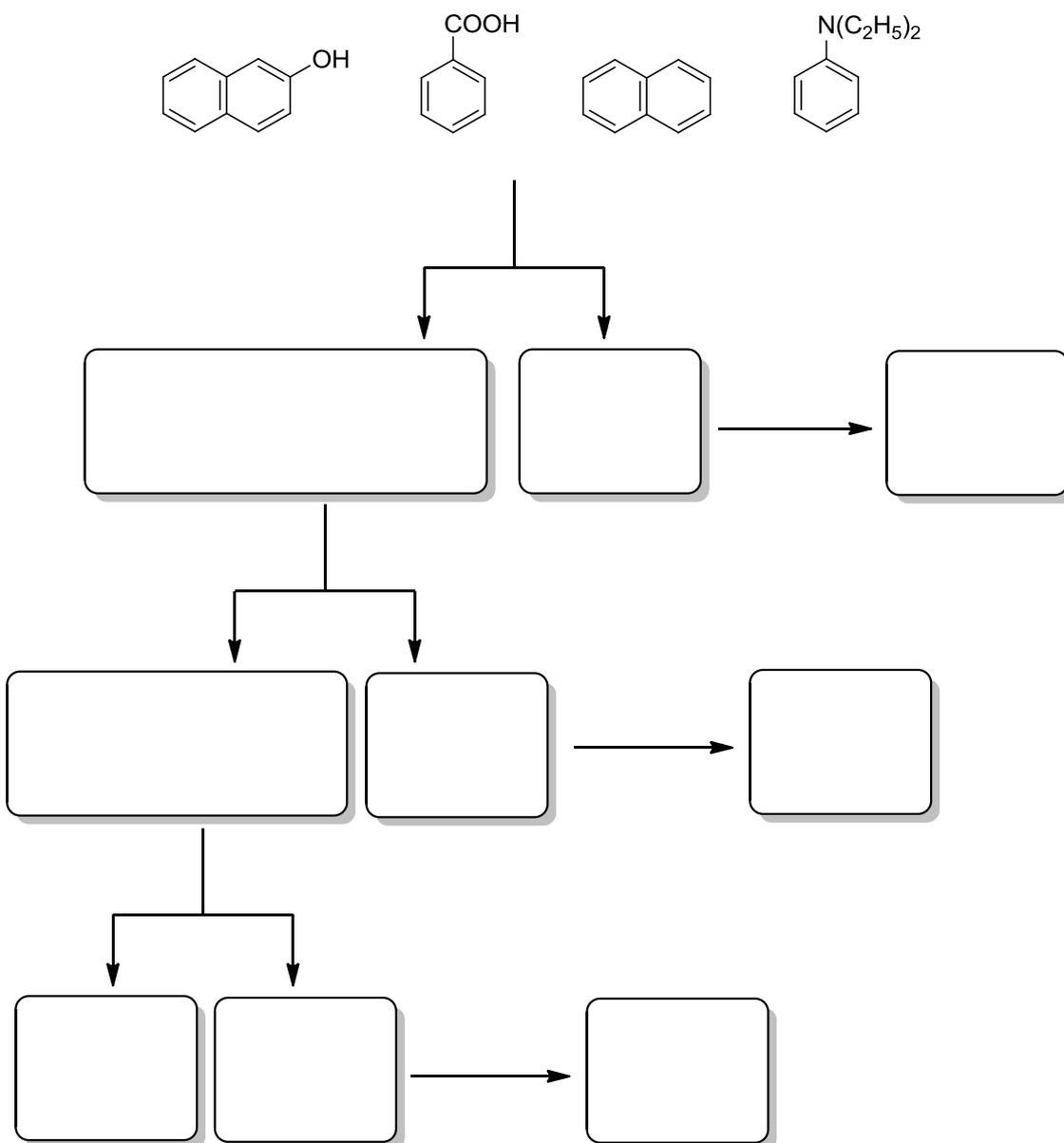
Ordem de Ligação = $\frac{1}{2} (e^- \text{ OML} - e^- \text{ OMAL})$;

onde OML = orbitais moleculares ligantes e OMAL = orbitais moleculares antiligantes.

QUESTÃO 3A.

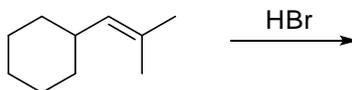
Complete o fluxograma levando em consideração uma **extração líquido-líquido**, de uma mistura composta somente de *N,N*-dietilanilina ($pK_a = 6,6$ do ácido conjugado), ácido benzoico ($pK_a = 4,2$), naftaleno e β -naftol ($pK_a = 9,5$). Todos esses compostos são insolúveis em água e apresentam alta solubilidade em éter dietílico. Para esse procedimento você dispõe dos seguintes reagentes: éter dietílico; soluções aquosas de HCl 10%, NaHCO_3 10% e NaOH 10%. No fluxograma você deve incluir todos os reagentes utilizados, bem como as fórmulas estruturais dos compostos (na forma de sal e neutra) em cada fase.

Dados importantes: $pK_a(\text{HCl}) = -7$; $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,4$; $pK_a(\text{HCO}_3^-) = 10,3$; $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15,8$.



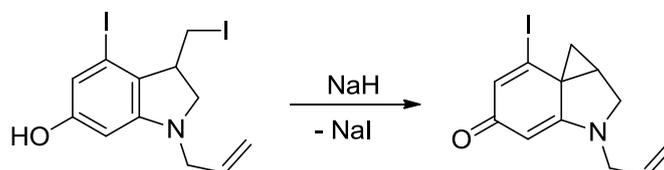
QUESTÃO 3B.

3B1. A adição de HBr ao alqueno abaixo, resulta na obtenção de dois compostos bromados.



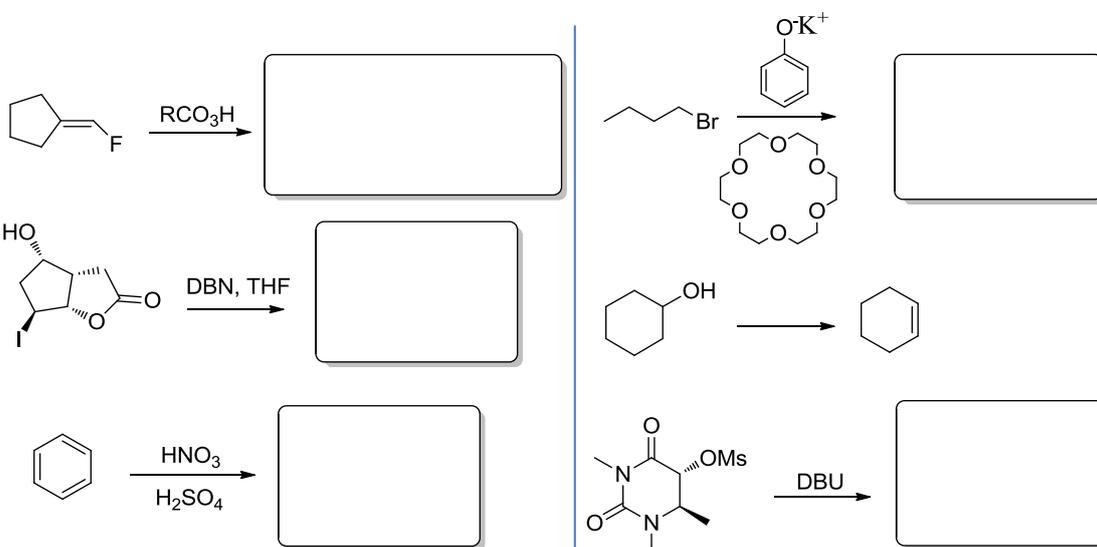
- Represente as fórmulas estruturais dos dois produtos (isômeros constitucionais), e indique qual é o principal, justificando a sua formação. Complemente sua resposta mostrando todas as etapas do mecanismo da reação.
- O produto minoritário é formado como um par de enantiômeros. Desenhe as fórmulas estruturais de cada enantiômero indicando as configurações absolutas segundo a notação de Cahn-Ingold-Prelog.
- Diga qual é a proporção de cada enantiômero citado na letra (b), justificando sua resposta.

3B2. Mostre o mecanismo de formação do produto obtido na reação representada no esquema a seguir. Você esperaria que este produto fosse formado em uma solução aquosa de NaOH no lugar de NaH? Caso a sua resposta seja não, que produto seria formado sob tais condições.

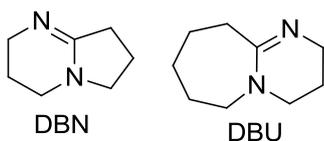


QUESTÃO 3C.

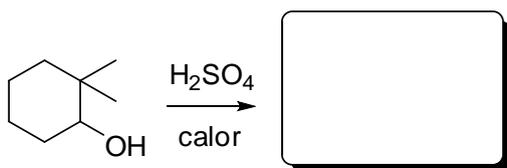
a) Mostre o produto ou os reagentes nas reações representadas abaixo:



Dado:



b) Apresente a estrutura do produto principal esperado para a reação do 2,2-dimetilcicloexanol com ácido sulfúrico. Represente as etapas do mecanismo que explica a formação do produto apresentado.



Mecanismo:

PROVA DE CONHECIMENTOS - DQ/UFMG ÁREA 4

QUESTÃO 4A.

O **ciclo de Carnot**, assim denominado em homenagem ao engenheiro francês Sadi Carnot, representa a operação de uma máquina idealizada, e é constituído por quatro processos reversíveis sucessivos (expansão isotérmica, expansão adiabática, compressão isotérmica, compressão adiabática) Nessa máquina, o calor é transferido de um reservatório quente de temperatura t_2 , parcialmente convertido em trabalho, e parcialmente rejeitado a um reservatório mais frio à temperatura t_1 .

Considere uma máquina de Carnot, operando entre as temperaturas $t_2 = 500\text{ °C}$ e $t_1 = 0\text{ °C}$, sendo a substância de trabalho um mol de gás ideal monoatômico ($C_{v,m} = 1,5 R$).

Se $V_1 = 0,010\text{ m}^3$ e $V_2 = 0,100\text{ m}^3$ (V_1 é o volume inicial e V_2 é o volume após a primeira transformação), pede-se:

- a) Complete a tabela no caderno de respostas com os valores de q , w , ΔU , ΔH e ΔS para cada etapa do ciclo e para o ciclo completo.
- b) Faça um esboço do ciclo de Carnot, conforme as condições descritas no enunciado, indicando os eixos, e as etapas do ciclo.

QUESTÃO 4B.

O **metano** é um gás incolor, sua molécula é tetraédrica e apolar (CH_4), de pouca solubilidade na água e, quando adicionado ao ar se transforma em mistura de alto teor inflamável. Para o metano CH_4 (g), $C_p = 3,422 + 17,845 \times 10^{-3}T - 41,65 \times 10^{-7} T^2$.

Pede-se:

- Calcular a variação de entropia de 2 moles do gás metano, quando aquecidos de 300 a 600 K, a pressão constante.
- Calcular a variação de entropia de 2 moles do gás metano, quando aquecidos de 300 a 600 K, a volume constante.

QUESTÃO 4C.

Considerando a equação fundamental da termodinâmica,

$$dG = -S_m dt + V_m dp$$

Pede-se:

- a) Faça um gráfico de $\mu \times T$ (p constante) para uma substância pura nos três estados físicos da matéria.
- b) Indique os pontos de equilíbrio e as fases em equilíbrio.
- c) Explique brevemente as considerações que foram feitas para construir o gráfico.

Formulário

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$dH = Vdp + TdS$$

$$\Delta_{\text{transição}} S = \frac{\Delta_{\text{transição}} H}{T_{\text{transição}}}$$

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

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

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

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

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

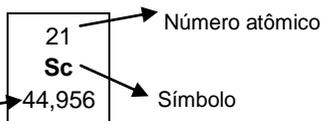
Classificação Periódica dos Elementos

1

18

1	2											13	14	15	16	17	2	
1 H 1,0079																		2 He 4,0026
3 Li 6,941(2)	4 Be 9,0122											5 B 10,81(5)	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(6)	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	
19 K 39,098	20 Ca 40,08(4)	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	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 65,39(2)	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61(2)	33 As 74,922	34 Se 78,96(3)	35 Br 79,96(3)	36 Kr 83,80	
37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906*	44 Ru 101,1(2)	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 121,76	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,3(2)	
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 a 71 <i>La - Lu</i>	72 Hf 178,5(2)	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,2(3)	77 Ir 192,22	78 Pt 195,1(3)	79 Au 196,97	80 Hg 200,6(2)	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po 209,98*	85 At 209,99*	86 Rn 222,02*	
87 Fr 223,02*	88 Ra 226,03*	89 a 103 <i>Ac - Lr</i>	104 Db 261*	105 Jl 262*	106 Rf ----	107 Bh ----	108 Hn ----	109 Mt ----	110 Ds ----	111 Rg ----	112 Cn ----		114 Fl ----		116 Lv ----			

Massa atômica relativa. A incerteza no último dígito é ± 1 , exceto quando indicado entre parênteses. Os valores com * referem-se ao isótopo mais estável.



57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,2(3)	61 Pm 146,92*	62 Sm 150,4(3)	63 Eu 151,96	64 Gd 157,3(3)	65 Tb 158,93	66 Dy 162,5(3)	67 Ho 164,93	68 Er 167,3(3)	69 Tm 168,93	70 Yb 173,0(3)	71 Lu 174,97
89 Ac 227,03*	90 Th 232,04*	91 Pa 231,04*	92 U 238,03*	93 Np 237,05*	94 Pu 239,05*	95 Am 241,06*	96 Cm 244,06*	97 Bk 249,08*	98 Cf 252,08*	99 Es 252,08*	100 Fm 257,10*	101 Md 258,10*	102 No 259,10*	103 Lr 262,11*