



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

UF *m* G

Código:

CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTOS EM QUÍMICA PARA
INGRESSO NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DO
DQ/UFMG - 1º SEMESTRE DE 2014

10 de DEZEMBRO de 2013

INSTRUÇÕES

- Leia atentamente a prova.
- **CANDIDATOS AO MESTRADO:** Escolha apenas 02 (duas) questões de cada área para resolver. Portanto, serão 08 (oito) QUESTÕES respondidas no total.
- **CANDIDATOS AO DOUTORADO:** Escolha 01 (uma) questão de cada área e outras 02 (duas) questões de qualquer área para resolver. Portanto, serão 06 (seis) QUESTÕES respondidas no total.
- 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.
- **Desligue os seus aparelhos eletrônicos durante a prova (celular, tablet, etc).**

QUESTÃO 1A: Considere uma solução aquosa de acetato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e **calcule:**

- a) O pH desta solução.
- b) O pH de uma solução tampão preparada pela mistura de $200,0 \text{ mL}$ da solução de acetato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com $300,0 \text{ mL}$ de uma solução de ácido acético $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$.

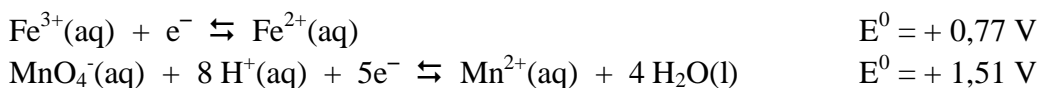
Dado: K_a ácido acético = $1,75 \times 10^{-5}$

QUESTÃO 1B: A pureza de uma amostra contendo cloreto de sódio foi determinada por volumetria de precipitação. No procedimento, $0,5800 \text{ g}$ da amostra foi dissolvido em água destilada, em seguida, foi transferido para um balão volumétrico de $250,0 \text{ mL}$ e o volume completado com água destilada. Posteriormente, $5,00 \text{ mL}$ de nitrato de prata $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados em uma alíquota $25,00 \text{ mL}$ dessa solução, e o precipitado formado foi protegido com nitrobenzeno. Em seguida, essa mistura foi titulada com $1,60 \text{ mL}$ de solução de tiocianato de potássio $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ em presença de Fe (III) e de ácido nítrico.

- a) **Explique** por que foi necessário adicionar nitrobenzeno para proteger o precipitado formado.
- b) **Calcule** a pureza da amostra.

Dados: K_{ps} cloreto de prata: $1,82 \times 10^{-10}$
 K_{ps} tiocianato de prata: $1,10 \times 10^{-12}$

QUESTÃO 1C: O sulfato ferroso heptaidratado é um dos principais sais de Fe(II) constituintes de medicamentos para o tratamento de anemia. No controle de qualidade de um lote deste medicamento, uma alíquota de $10,00 \text{ mL}$ foi transferida para um balão volumétrico de $100,0 \text{ mL}$ e o volume completado com água destilada. Uma alíquota de $25,00 \text{ mL}$ desta solução foi titulada com uma solução padronizada de permanganato de potássio $0,0845 \text{ mol L}^{-1}$, gastando-se $14,85 \text{ mL}$ até o ponto final. **Determine** a concentração de sulfato ferroso heptaidratado no medicamento, expressando o resultado em mg mL^{-1} .



=====

QUESTÃO 2A: O íon hexacianoferrato(II) tem valor de $10Dq = 385,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para o Fe^{2+} gasoso, a energia de emparelhamento de elétrons (P) é de $229,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto no complexo esse valor é 20% menor. Com base nessas informações, resolva:

- O complexo é de spin alto ou de spin baixo? **Justifique.**
- De acordo com a Teoria do Campo Cristalino (TCC), **desenhe** um diagrama de níveis de energia mostrando os orbitais d do íon metálico antes e depois da complexação. **Faça** as respectivas distribuições eletrônicas.
- Calcule** a energia de estabilização do campo cristalino (EECC) do complexo em kJ mol^{-1} .
- O complexo é paramagnético ou diamagnético? **Justifique.**

QUESTÃO 2B: Responda aos itens abaixo.

- Considerando o complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, **desenhe** os orbitais envolvidos na formação de uma das ligações metal-carbonila (Cr-CO). **Represente** os orbitais vazios apenas com o contorno e os orbitais preenchidos com o contorno e hachuras.
- Considerando que os complexos abaixo obedecem à regra dos 18 elétrons, qual é o valor de “n” para os seguintes compostos (**deixe indicada** a contagem de elétrons):
 - $[\text{Ni}(\text{CO})_n]$
 - $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^{2-}$
 - $[\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n]$
 - $[\text{Mn}_2(\text{CO})_n]$ (este complexo apresenta uma ligação metal-metal)
- Qual complexo deve ser mais básico frente ao próton: $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ou $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$? **Justifique.**

QUESTÃO 2C: As equações químicas que representam os equilíbrios para as reações sucessivas da etilenodiamina (en) com íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} são:

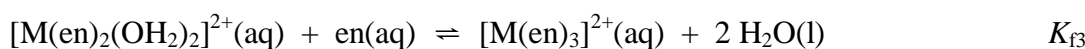
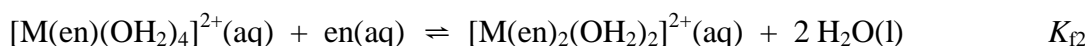


Tabela 1. Constantes de formação de complexos de Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} com etilenodiamina (en).

Íon	$\log K_{f1}$	$\log K_{f2}$	$\log K_{f3}$
Co^{2+}	5,89	4,83	3,10
Ni^{2+}	7,52	6,28	4,26
Cu^{2+}	10,72	9,31	- 1,0

- Desenhe** a estrutura de todos os isômeros possíveis para o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$. en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- Indique**, dentre os íons apresentados (Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+}), quais formariam complexos octaédricos que podem apresentar distorção tetragonal (efeito Jahn-Teller).
- Explique** por que o valor de K_{f3} é extremamente baixo, comparativamente, para o complexo com o íon Cu^{2+} .

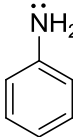
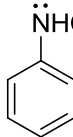
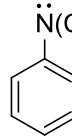
Formulário:

ÁREA 2

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

=====

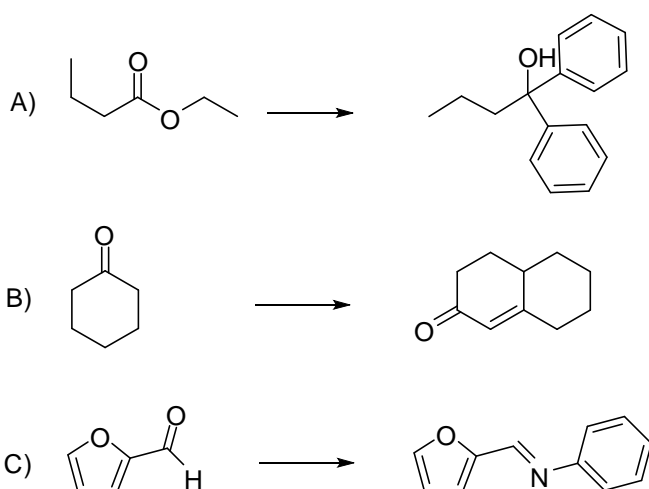
QUESTÃO 3A: Características eletrônicas e estruturais, bem como efeitos de solvatação, podem afetar substancialmente os valores de pK_a de compostos orgânicos. Abaixo estão apresentados algumas bases nitrogenadas e valores de pK_a em água de seus respectivos ácidos conjugados.

		pK_a do ácido conjugado			
(i)	$\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	10,6			
(ii)	$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	10,7	pK_a do ácido conjugado	(I)	(II)
(iii)	$(\text{CH}_3)_3\ddot{\text{N}}$	9,8		4,6	4,8
					(III)
					5,2

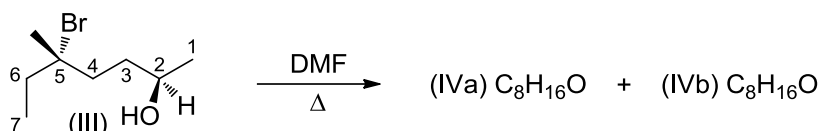
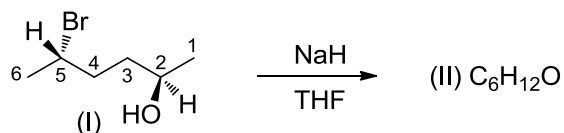
Com base nos dados apresentados acima, resolva:

- a) **Explique** por que os valores de pK_a dos ácidos conjugados das anilinas (aminas aromáticas) são substancialmente menores do que os valores observados para as metilaminas (aminas alifáticas).
- b) **Explique** quais efeitos eletrônicos e estruturais justificam a maior força do ácido conjugado da trimetilamina (amina terciária) em relação ao ácido conjugado da metilamina (amina primária).
- c) **Explique** quais efeitos eletrônicos e estruturais justificam a menor força do ácido conjugado da *N,N*-dimetilanilina (amina terciária) em relação ao ácido conjugado da anilina (amina primária).

QUESTÃO 3B: Os compostos carbonílicos são muito versáteis e podem participar de uma gama variada de reações. As cetonas e aldeídos, por exemplo, podem reagir como eletrófilos frente a diferentes nucleófilos. Os compostos carbonílicos α,β -insaturados sofrem adição do tipo 1,2 ou 1,4. Os compostos carbonílicos podem também ser convertidos em ânions e dessa forma reagem como nucleófilos em várias reações. Em função dessa reatividade, esses compostos são amplamente utilizados como materiais de partida para a síntese de diversas substâncias, como ilustrado nos exemplos a seguir. Para cada caso mostrado (A, B, C), **indique** todos os reagentes necessários para converter os materiais de partida nos respectivos produtos. **Indique** também as fórmulas estruturais dos intermediários formados.



QUESTÃO 3C: O tratamento do composto (I) com NaH na presença do solvente tetraidrofurano (THF) resultou na formação do composto cíclico (II), cuja fórmula molecular é apresentada abaixo. Por outro lado, o aquecimento do composto III dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (DMF) resultou na formação dos isômeros IVa e IVb, que não apresentam carbono com hibridação de caráter sp^2 .



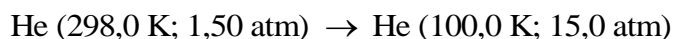
a) **Dê** a fórmula estrutural do composto II e **represente** todas as etapas para o mecanismo de sua formação. Considerando que o composto I foi utilizado na forma de um único enantiômero, qual a configuração absoluta dos átomos de carbono assimétrico no produto II?

b) **Escreva** as fórmulas estruturais dos compostos IVa e IVb. **Comente** sobre a estereoquímica dos produtos.

=====

Questão 4A: Calcule q , w , ΔH e ΔU para a vaporização de 1g de H_2O , a 100°C e pressão de 1,00 atm. O $\Delta_{\text{vap}}H$ da H_2O é 2260 J g^{-1} . Assuma que há um comportamento de gás ideal. A densidade da $\text{H}_2\text{O(l)}$ a 100°C é $0,9588 \text{ g cm}^{-3}$.

Questão 4B: Determine a mudança total na entropia para o seguinte processo, usando 1,00 mol de He:



A capacidade calorífica do He é $20,78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Admita que o hélio se comporte de modo ideal.

Questão 4C: Um líquido é colocado em um aparelho e sua pressão de vapor é medida. Os resultados de duas medidas de pressão e temperatura foram: $P_1 = 13,80 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 294,1 \text{ K}$ e $P_2 = 239,9 \text{ mm Hg}$, $T_2 = 357,1 \text{ K}$. Assumindo que estes pontos estão sobre a reta de um gráfico de $\ln P$ versus o recíproco da temperatura, **determine** a entalpia de vaporização desta substância.

Formulário:**ÁREA 4**

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

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

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

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$Z = pV_m/RT$$

$$pV_m = RT$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

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

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$H = U + pV$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

$$pV^\gamma = \text{cte}$$

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

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_P$$

$$\kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T$$

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

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

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

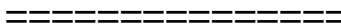
$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = C_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \quad \text{Para sólidos e líquidos}$$

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

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

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

1

18

1																	2	
1 H 1,0079																	2 He 4,0026	
2	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
3	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
4	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
5	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)
6	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*
7	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 ----									

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

21	→ Número atômico
Sc	→ Símbolo
44,956	

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*