

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

Código do Aluno: _____

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA

2º SEMESTRE DE 2017

INSTRUÇÕES

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

CANDIDATOS AO MESTRADO

- ✓ ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **OITO (08) QUESTÕES** respondidas no total.

CANDIDATOS AO DOUTORADO

- ✓ ESCOLHA **UMA (01) QUESTÃO DE CADA ÁREA** PARA RESPONDER. Além dessas, ESCOLHA **DUAS (02) QUESTÕES DE QUALQUER ÁREA** PARA RESPONDER. Portanto, serão **SEIS (06) QUESTÕES** respondidas no total.

INDIQUE COM UM (X) A(S) QUESTÃO(ÕES) RESPONDIDAS

() QUESTÃO 2A

() QUESTÃO 2B

() QUESTÃO 2C

PARA USO EXCLUSIVO DA COMISSÃO DE ELABORAÇÃO DE PROVAS

Conferido por: _____ Data: _____

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

QUESTÃO 2A

Considere os complexos diamagnéticos: **(1)** pentacarbonilfosfanocromo(0), $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]$ e **(2)** aquapentacarbonilcromo(0), $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{O})]$.

a) O complexo **(1)** deve apresentar um valor de $10Dq$ (Δ_o) maior, menor ou igual ao do complexo **(2)**?

() Maior

() Menor

() Igual

b) Com base em sua resposta no item anterior e sabendo que esses complexos seguem a regra do 18 elétrons, **faça** um desenho semi-quantitativo do diagrama considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC, **incluindo a distribuição dos elétrons**), comparando o desdobramento dos orbitais d do átomo de cromo nos complexos **(1)** e **(2)**.

c) A forma oxidada desses complexos, resultante da perda de um elétron pelo centro metálico, também é estável. O valor de $10Dq$ (Δ_o) da forma oxidada deve ser maior, menor ou igual ao da forma neutra? **Justifique** sua resposta.

() Maior

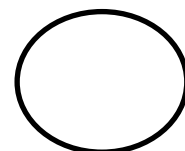
() Menor

() Igual

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

d) Quando os compostos (1) e (2) são oxidados, qual é o efeito sobre o comprimento da ligação **C–O**, em relação aos compostos neutros? **Justifique** sua resposta considerando a Teoria do Orbital Molecular.

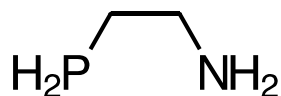
e) Quando os compostos (1) e (2) são oxidados, qual é o efeito sobre o comprimento da ligação **C–Cr**, em relação aos compostos neutros? **Justifique** sua resposta considerando a Teoria do Orbital Molecular.



PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

QUESTÃO 2B

O ligante (2-aminoetil)fosfina, cuja estrutura é mostrada a seguir, pode atuar como ligante monodentado coordenando-se ao metal (ou íon metálico) pelo átomo de fósforo ou pelo átomo de nitrogênio e, também, de forma bidentada, coordenando-se ao centro metálico por meio dos dois átomos.



a) Quando esse ligante se coordena de maneira monodentada ao paládio atômico (Pd), ele se ligará, preferencialmente, pelo átomo de nitrogênio ou pelo átomo de fósforo? **Justifique** sua resposta.

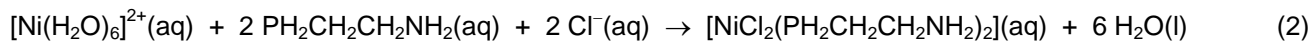
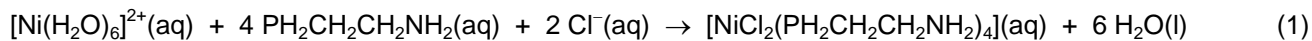
--	--

b) Quando esse ligante se coordena de maneira monodentada ao íon Pd⁴⁺, ele se ligará, preferencialmente, pelo átomo de nitrogênio ou pelo átomo de fósforo? **Justifique** sua resposta.

--	--

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

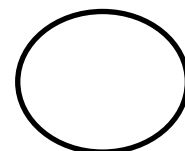
c) As Equações (1) e (2), a seguir, representam reação de formação de complexos octaédricos de níquel(II) com os ligantes cloreto e (2-aminoetil)fosfina, com este último atuando de forma monodentada (na Equação 1) e bidentada (na Equação 2).



Qual das reações representadas terá a maior constante de formação? **Justifique** sua resposta.

() Reação 1

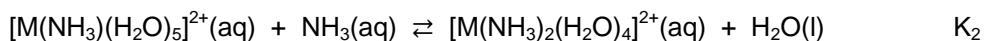
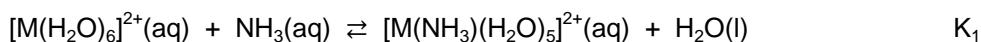
() Reação 2



PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

QUESTÃO 2C

Na formação de complexos octaédricos com ligantes monodentados, pode-se considerar que a reação ocorra em seis etapas. As duas primeiras etapas da reação de substituição do ligante água por amônia em um complexo podem ser representadas pelas seguintes equações:



Considere os dados apresentados no quadro a seguir para o processo de substituição do ligante água por amônia para os complexos de Ni^{2+} e Cu^{2+} .

M	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Ni^{2+}	$6,46 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$	589	186	6,46	1,41
Cu^{2+}	$1,74 \times 10^4$	$3,89 \times 10^3$	$9,33 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	0,269	Muito baixo

a) Considerando o íon Ni^{2+} , escreva a equação química que representa a reação correspondente à constante K_4 .

b) Considerando o íon Ni^{2+} e sua resposta para o item anterior, desenhe as estruturas de todos os estereoisômeros dos complexos presentes no reagente e no produto da equação escrita (no item a).

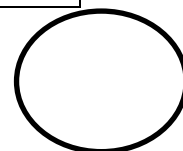
PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA INORGÂNICA – DQ/UFMG

c) Explique por que os valores de K_5 e K_6 para o complexo com o íon Cu^{2+} são muito baixos, comparativamente aos dados para o íon Ni^{2+} .

d) Considere o íon Co^{2+} e os ligantes NO_2^- , Cl^- , Br^- e H_2O . A partir dessas espécies, complete o quadro a seguir com uma (1) possível fórmula de complexos octaédricos que apresentem o tipo de isomeria especificado. Lembre-se que os complexos 1 e 2 devem ser isômeros e as fórmulas devem obedecer às regras da IUPAC.

Tipo de isomeria	Complexo 1	Complexo 2
Ligação		
Hidratação		
Ionização		

Formulário:





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

Classificação de algumas espécies químicas como ácidos ou bases duros e macios.

	DUROS	FRONTEIRA	MACIOS
Ácidos	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , SO_3 , BF_3 , M^{x+} (para $x \geq 4$)	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , <u>SO_2</u> , <u>BBr_3</u>	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Hg^{2+} , BH_3 , M^0 (metais não oxidados)
Bases	F^- , OH^- , H_2O , NH_3 , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , O_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-	<u>NO_2^-</u> , <u>SO_3^{2-}</u> , N_3^- , N_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, <u>SCN^-</u>	H^- , R^- , <u>CN^-</u> , <u>CO</u> , I^- , <u>SCN^-</u> , R_3P , C_6H_6 , <u>R_2S</u> , <u>RSH</u>

O elemento sublinhado é o sítio pelo qual ocorre a ligação química na referida classificação.

Tabela Periódica dos Elementos

1 1 H 1,008	2 4 Li 6,941	3 11 Na 22,990	4 12 Mg 24,305	5 21 Sc 44,956	6 22 Ti 47,88	7 23 V 50,942	8 24 Cr 51,996	9 25 Mn 54,938	10 26 Fe 55,845	11 27 Co 58,933	12 28 Ni 58,693	13 29 Cu 63,546	14 30 Zn 65,38	15 31 Ga 69,723	16 32 Ge 72,631	17 33 As 74,922	18 34 Se 78,971	19 35 Br 79,904	20 36 Kr 84,798
37 Rb 84,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,95	43 Tc 98,907	44 Ru 101,07	45 Rh 102,906	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,414	49 In 114,818	50 Sn 118,711	51 Sb 121,760	52 Te 127,6	53 I 126,904	54 Xe 131,29	55 Cs 132,905	56 Ba 137,328
87 Fr 223,020	88 Ra 226,025	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 266	107 Bh 264	108 Hs 269	109 Mt 268	110 Ds 269	111 Rg 272	112 Cn 277	113 Uut 289	114 Fl 289	115 Uup 289	116 Lv 298	117 Uus 298	118 Uuo 298	119 Nh 289	120 Nl 289

Série dos Lantanóides

57 La 138,905	58 Ce 140,116	59 Pr 140,908	60 Nd 144,243	61 Pm 144,913	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,500	67 Ho 164,930	68 Er 167,259	69 Tm 168,934	70 Yb 173,055	71 Lu 174,967
---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

Série dos Actinóides

89 Ac 227,028	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,048	94 Pu 244,064	95 Am 243,061	96 Cm 247,070	97 Bk 247,070	98 Cf 251,080	99 Es 254	100 Fm 257,095	101 Md 258,1	102 No 259,101	103 Lr 262
---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-----------------	----------------------	--------------------	----------------------	------------------