

Código:

# CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA PARA INGRESSO  
NA PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG - 2º SEMESTRE DE 2016

20 DE JUNHO DE 2016

## INSTRUÇÕES

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

### CANDIDATOS AO MESTRADO

- Escolha apenas **DUAS** (02) questões de cada área para resolver. Portanto, serão **OITO** (08) QUESTÕES respondidas no total. As **questões** escolhidas serão resolvidas em sua **própria folha** no caderno de respostas.
- **ATENÇÃO:** Se você responder **TRÊS** (03) questões de uma mesma área, serão avaliadas apenas as **DUAS** (02) primeiras.
- O caderno de questões deve ser **devolvido** juntamente com o caderno de respostas.

### 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.

**QUESTÃO 1A.**

Um analista preparou uma solução aquosa de ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) 3,000 % (m/v) e titulou 50,00 mL desta solução, utilizando um titulante padrão de hidróxido de sódio  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Durante o processo, o analista monitorou o pH da solução titulada utilizando um potenciômetro com eletrodo de vidro.

- a) Quando a titulação atingir o ponto de equivalência, qual será o valor de pH do meio indicado no potenciômetro?
- b) Qual deve ser o pH do ponto de viragem de um indicador (teórico) para que o erro da titulação seja no máximo +1,5%?

**Dados:**  $\text{pK}_a(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 4,75$

**QUESTÃO 1B.**

Considere a titulação de uma solução aquosa contendo  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+$  e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando uma solução padrão de oxalato de potássio ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

a) Ao realizar este procedimento, qual dos cátions irá precipitar primeiramente? Explique sua resposta apresentando cálculos que a comprovem, se necessário.

b) É possível titular os dois cátions metálicos separadamente? Apresente todos os cálculos que comprovem sua resposta.

Importante: Para que a separação por precipitação seja considerada eficiente, é necessário que, ao iniciar a precipitação do segundo cátion, reste em solução no máximo 0,1% da concentração analítica do primeiro cátion precipitado.

**Dados:**  $K_{ps} \text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4) = 3,5 \times 10^{-11}$        $K_{ps} \text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4) = 8,5 \times 10^{-9}$

**QUESTÃO 1C.**

As figuras abaixo correspondem às curvas de titulação, empregando diferentes metodologias. Complete as lacunas dos gráficos, utilizando as respectivas opções (letra) que se encontram ao lado de cada um deles.

	<p>(A) pH da solução titulada = 8,0                  (B) pOH da solução titulada = 8,0                  (C) pH da solução titulada = 10,0                  (D) pKa do ácido acético = <math>1,8 \times 10^{-5}</math></p>
	<p>(E) AgCl, <math>K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}</math>                  (F) AgBr, <math>K_{ps} = 5,2 \times 10^{-13}</math>                  (G) AgI, <math>K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}</math></p>
	<p>(H) EDTA                  (I) HCl                  (J) NaOH                  (K) AgNO<sub>3</sub></p>

FÓRMULAS E DADOS GERAIS

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

**QUESTÃO 2A.**

Faça o que se pede em cada item abaixo.

a) Um grupo de minerais tem como fórmula geral  $AB_2O_4$ , em que as espécies A e B representam cátions metálicos. Considerando a hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), que contém íons  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ , indique o tipo de coordenação (tetraédrica ou octaédrica) para cada cátion. Justifique sua resposta apresentando os diagramas de energia e argumentos oriundos da Teoria de Campo Cristalino (TCC).

b) Considere os seguintes complexos:

I. cloreto de hexaamincobalto(II)

II. cloreto de hexaamincobalto(III)

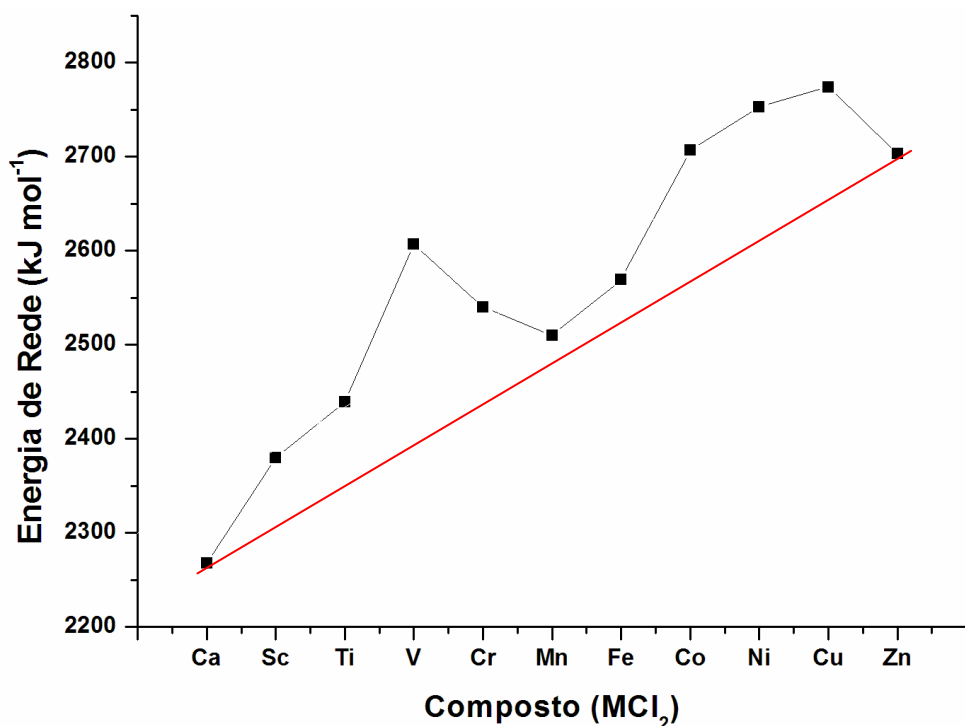
III. cloreto de tetraamincobalto(II)

Coloque esses complexos em ordem crescente do valor de desdobramento do campo cristalino. Justifique sua resposta.

**QUESTÃO 2B.**

A teoria de Campo Cristalino (TCC) pode ser utilizada para explicar alguns fenômenos termodinâmicos e estruturais. A figura a seguir contém a variação da energia de rede para cloretos com íons metálicos do 3º período da Tabela Periódica. Considerando argumentos da TCC explique por que:

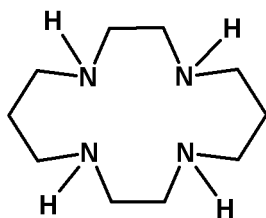
- a) o  $VCl_2$  é o composto que menos se aproxima do comportamento linear (reta).
- b) o  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$  e  $ZnCl_2$  são os compostos que mais se aproximam do comportamento linear (reta).
- c) o  $ZnCl_2$  é o um sólido branco.



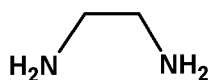
**Figura 1.** Variação da energia de rede de cloretos de íons metálicos do 3º período da Tabela Periódica. A reta representa o comportamento teórico esperado para os valores da energia de rede.

**QUESTÃO 2C.**

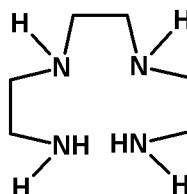
Considere as estruturas dos ligantes apresentados abaixo:



(a)



(b)



(c)



(d)

**a)** Arranje os ligantes em ordem crescente em relação à capacidade de formar complexos com elevada estabilidade termodinâmica (maior valor da constante de formação).

**b)** Indique os ligantes que favorecem a ocorrência do efeito quelato.

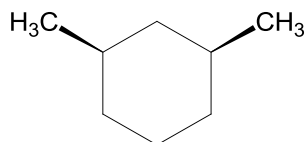
**c)** Considerando que o íon metálico de configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 4d^8$  forme um complexo com o ligante representado em (a), indique quantos anéis quelatos são formados e o número de átomos para cada um desses anéis.

**d)** O ligante glicinato ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ ) é bidentado e forma complexos octaédricos com o íon  $\text{Co}^{3+}$ . Escreva as estruturas de todos os isômeros que podem ser formados.



**QUESTÃO 3A.**

Abaixo é apresentada a estrutura do *cis*-1,3-dimetilciclo-hexano.

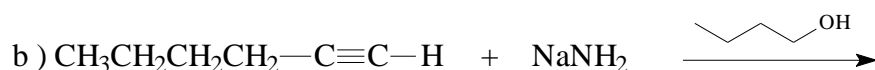
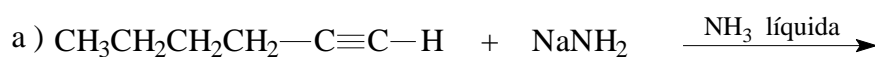


Para essa substância, pede-se:

- Represente os possíveis confôrmeros em cadeira, deixando explicitadas todas as ligações entre os átomos de C do anel e os átomos de H, bem como as ligações entre os átomos de C do anel e os átomos de C dos grupos metila. Explique em detalhes a ordem relativa de estabilidade dos confôrmeros e indique como eles estarão distribuídos no equilíbrio conformacional.
- O *cis*-1,3-dimetilciclo-hexano possui algum estereocentro? Em caso positivo indique o(s) estereocentro(s) na estrutura, bem como a(s) configuração(ões) desses(s) estereocentro(s).
- O *cis*-1,3-dimetilciclo-hexano é oticamente ativo? Justifique sua resposta.

**QUESTÃO 3B.**

A seguir são apresentadas duas possíveis condições para reações ácido-base, estando indicados acima das setas os solventes utilizados para as reações.



Considerando as reações acima, escreva uma equação utilizando a notação de setas curvas para cada uma das reações ácido-base (direta e reversa, independentemente do sentido do equilíbrio), que ocorrerão quando os respectivos compostos (soluções) são misturados. Deixe claro o sentido do equilíbrio nas respectivas reações. Indique todos os elétrons de valência dos átomos envolvidos nessas reações ácido-base. Se o átomo possuir carga diferente de zero, deixe-a indicada.

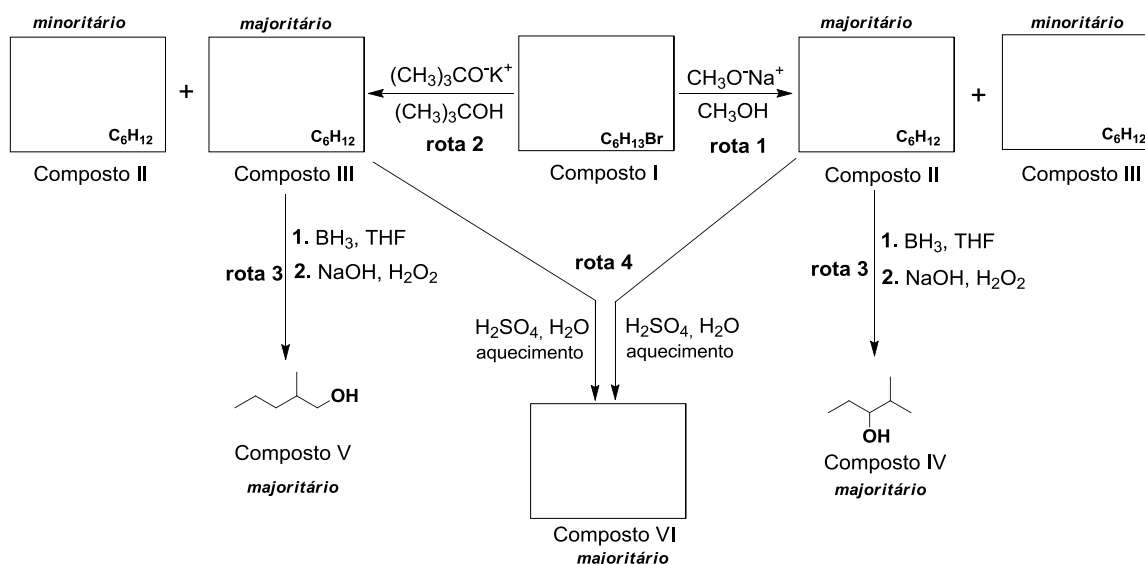
Para responder a questão acima, utilize a tabela abaixo, que contém os valores de  $pK_a$  de algumas substâncias, ou os valores aproximados de algumas classes de substâncias.

Ácido	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	R—OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	R—OH	R—C≡CH
<b>pK<sub>a</sub></b>	38	9,2	15,7	-1,74	-2	16	25

**QUESTÃO 3C.**

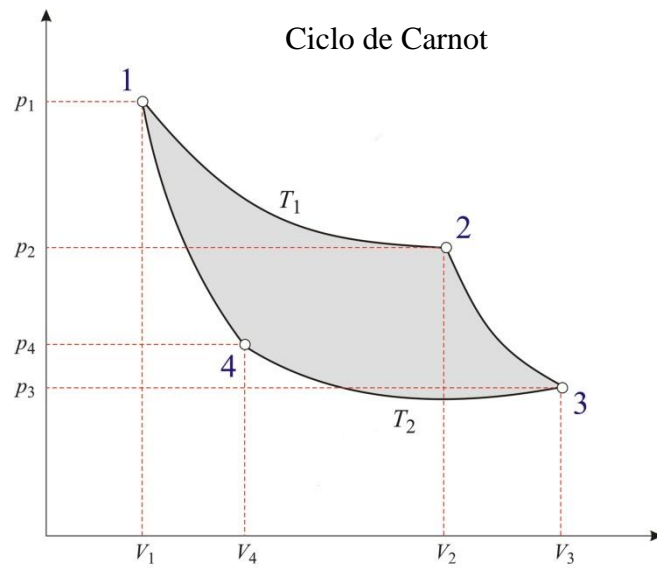
Quando o composto **I** é tratado com metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) em metanol, fornece uma mistura de compostos (**II** e **III**), sendo o composto **II** majoritário. Quando o mesmo composto **I** é tratado com *terc*-butóxido de potássio [ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$ ] em *terc*-butanol, fornece a mesma mistura de compostos (**II** e **III**), mas sendo o composto **III** majoritário. Quando os compostos **II** e **III** são tratados nas condições da rota 3, fornecem os álcoois **IV** e **V**, respectivamente. No entanto, quando esses mesmos compostos (**II** e **III**) são tratados nas condições da rota 4, ambos fornecem o mesmo composto **VI**. Baseando nessas informações pede-se:

- As estruturas dos compostos **I**, **II**, **III** e **VI**.
- Explique a diferença na proporção de formação dos compostos **II** e **III** nas rotas 1 e 2.
- Explique por que na rota 4, diferentemente da rota 3, há a formação de um único produto (composto **VI**).



**QUESTÃO 4A.**

2 mol de um gás monoatômico é processado em um ciclo de Carnot, operando entre as temperaturas  $T_1 = 227 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_2 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Considere  $V_1 = 5 \text{ dm}^3$  e  $V_2 = 10 \text{ dm}^3$ , e calcule as quantidades termodinâmicas  $q$ ,  $w$  e  $\Delta U$  em cada passo. Além disso, calcule a eficiência do processo e desenhe um diagrama do ciclo usando T e H como variáveis.



**QUESTÃO 4B.**

Construa o diagrama de fases para o composto **A** (*i.e.* um sistema de um componente) a partir dos seguintes dados: **(i)** o composto **A** existe em duas formas sólidas,  $S_1$  e  $S_2$ , onde as densidades de ambos são maiores que a da fase líquida, **(ii)** a temperatura de fusão de **A** é  $20,2\text{ }^\circ\text{C}$  sob sua própria pressão de vapor a  $5,0\text{ mmHg}$ , **(iii)** as fases  $S_1$ ,  $S_2$  e o líquido estão em equilíbrio a  $1000\text{ atm}$  e  $70,2\text{ }^\circ\text{C}$ , **(iv)** a temperatura de transição das fases sólidas aumentam com o aumento da pressão, **(v)** a temperatura de ebulição do líquido é  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (à pressão de  $1\text{ atm}$ ), e **(vi)** se a forma sólida  $S_1$  é aquecida lentamente sob sua própria pressão de vapor ela é convertida para  $S_2$  a  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .

**QUESTÃO 4C.**

Usando, para o  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $C_p = 3,422 + 17,845 \times 10^{-3} T - 41,65 \times 10^{-7} T^2$  ( $\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), calcular a variação de entropia de 2 mol de gás, quando aquecidos de 300 a 600 K, a **(a)** pressão constante e **(b)** volume constante.

**Formulário**

$R = 0,082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,98717 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2,0769 \text{ KPa m}^3 \text{ Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 $N_A = 6,02252 \times 10^{23} \text{ particles mol}^{-1}$

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 10^{-5} \text{ bar} = (1 \times 10^{-5} / 1,01325) \text{ atm}$        $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$   
 $1 \text{ atm L} = 101,325 \text{ Joule}$

$Z = pV_m/RT$        $pV_m = RT$        $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$   
 $pV_m = RT[1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + D(T)/V_m^3 + \dots]$   
 $dU = \delta Q + \delta W$        $H = U + pV$        $dQ_{\text{rev}} = C_p dT$   
 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$        $C_P = (\partial H / \partial T)_P$        $C_{P,m} - C_{V,m} = R$   
 $pV^\gamma = \text{cte}$        $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma}$   
 $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_P$        $\kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T$

$dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$   
 $G = H - TS$        $A = U - TS$        $dG = Vdp - SdT$

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

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$       For solid and liquids

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

If  $f$  is a function of  $x$  and  $y$ , then:

$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

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

Gibbs Phase rule:  $F = C - P + 2$  F, freedom, C, components, P, phases.

# Classificação Periódica dos Elementos Químicos

1																	18																		
1	H																	He																	
1,0																	4,0																		
3	Li	4													5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne									
6,9															10,8	12,0	14,0	15,9	18,9			20,1													
11	Na	12	Mg													13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar								
22,9															26,9	28,0	30,9	32,0	35,4			39,9													
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
39,0			44,9													63,5	58,9	58,6	63,5	65,3	69,7	72,6	74,9	78,9	79,9	83,8									
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
85,4			88,9													107,8	102,9	106,4	112,4	114,8	118,7	121,7	127,6	126,9	131,2										
55	Cs	56	Ba	57 a 71	La-Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
132,9			137,3													196,9	192,2	195,0	200,5	204,3	207,2	206,9	209,9	209,9	222,0										
87	Fr	88	Ra	89 a 103	Ac-Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt																		
223,0			261													262	---	---	---	---	---														

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
138,9			140,1	140,9	144,2	146,2	150,3	151,9	157,2	158,9	162,5	164,9	167,2	168,9	173,0	174,9													
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
227,0			232,0	231,0	238,0	237,0	239,0	241,0	244,0	249,0	252,0	252,0	257,1	258,1	259,1	262,1													