

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)

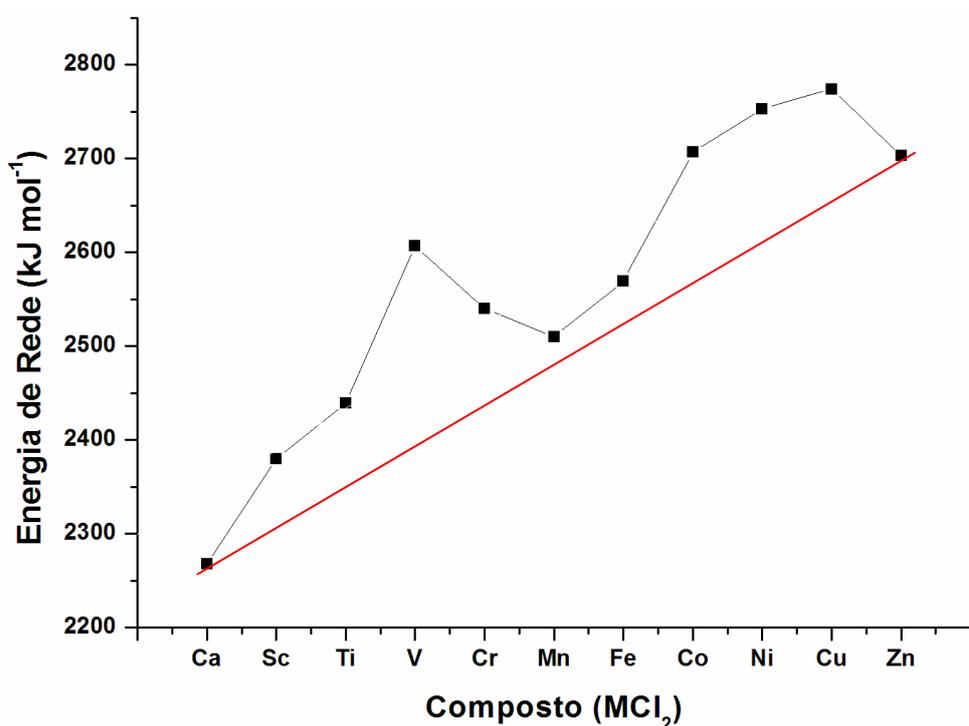
III. cloreto de tetraamincobalto(II)

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:

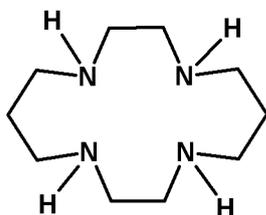
- a) o  $VCl_2$  é o composto que menos se aproxima do comportamento linear (reta).
- b) o  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$  e  $ZnCl_2$  são os compostos que mais se aproximam do comportamento linear (reta).
- c) o  $ZnCl_2$  é o um sólido branco.



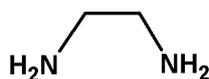
**Figura 1.** Variação da energia de rede de cloretos de íons metálicos do 3º período da Tabela Periódica. A reta representa o comportamento teórico esperado para os valores da energia de rede.

**QUESTÃO 2C.**

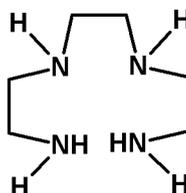
Considere as estruturas dos ligantes apresentados abaixo:



(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).

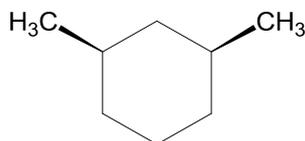
**b)** Indique os ligantes que favorecem a ocorrência do efeito quelato.

**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.

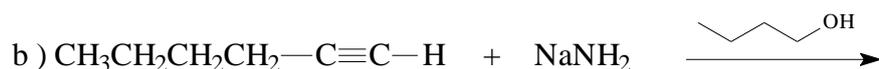


Para essa substância, pede-se:

- a) 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.
- b) 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).
- c) 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.

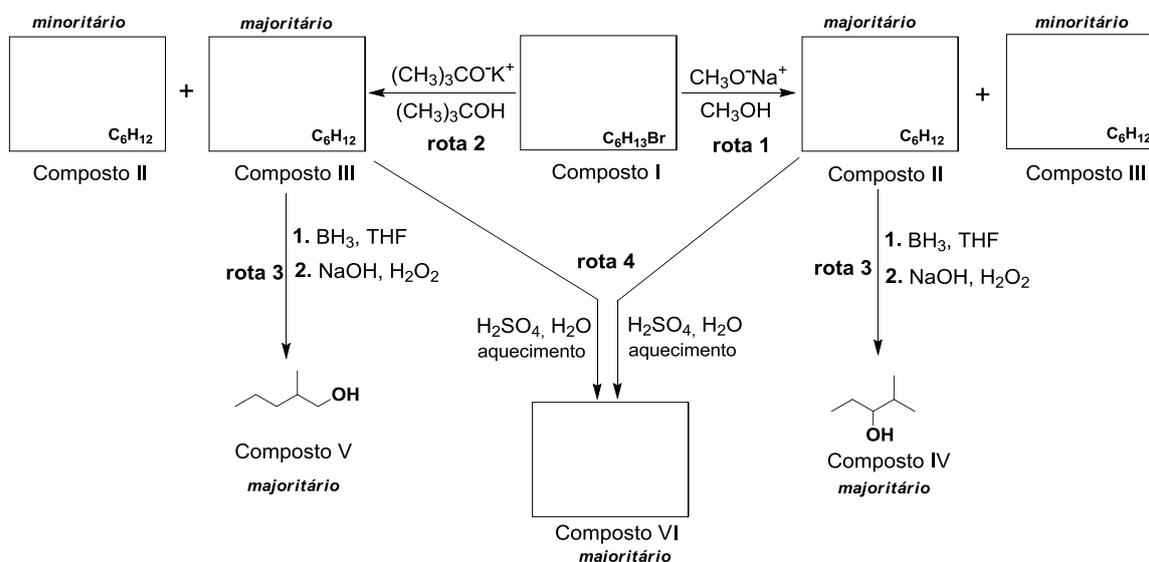
Para responder a questão acima, utilize a tabela abaixo, que contém os valores de  $pK_a$  de algumas substâncias, ou os valores aproximados de algumas classes de substâncias.

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.**

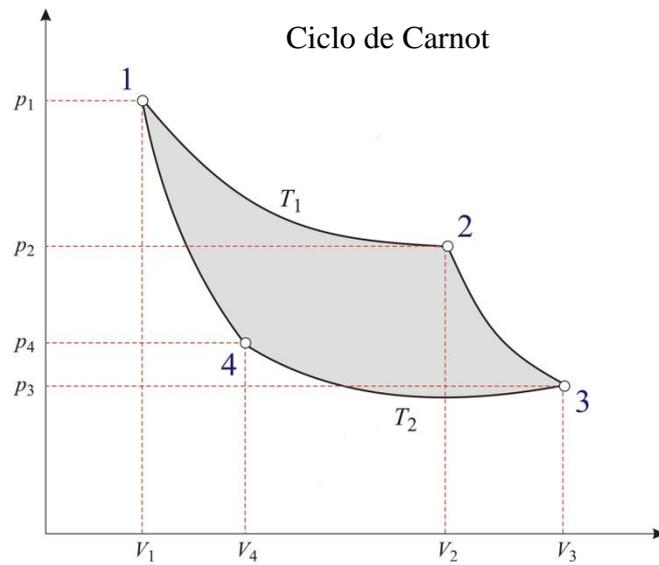
Quando o composto **I** é tratado com metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) em metanol, fornece uma mistura de compostos (**II** e **III**), sendo o composto **II** majoritário. Quando o mesmo composto **I** é tratado com *terc*-butóxido de potássio [ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$ ] 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 Hidrogênio 1,0																	2 He Hélio 4,0
3 Li Lítio 6,9	4 Be Berílio 9,0											5 B Boro 10,8	6 C Carbono 12,0	7 N Nitrogênio 14,0	8 O Oxigênio 15,9	9 F Fluor 18,9	10 Ne Neônio 20,1
11 Na Sódio 22,9	12 Mg Magnésio 24,3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al Alumínio 26,9	14 Si Silício 28,0	15 P Fósforo 30,9	16 S Enxofre 32,0	17 Cl Cloro 35,4	18 Ar Argônio 39,9
19 K Potássio 39,0	20 Ca Cálcio 40,0	21 Sc Escândio 44,9	22 Ti Titânio 47,8	23 V Vanádio 50,9	24 Cr Cromo 51,9	25 Mn Manganês 54,9	26 Fe Ferro 55,8	27 Co Cobalto 58,9	28 Ni Níquel 58,6	29 Cu Cobre 63,5	30 Zn Zinco 65,3	31 Ga Gálio 69,7	32 Ge Germânio 72,6	33 As Arsênio 74,9	34 Se Selênio 78,9	35 Br Bromo 79,9	36 Kr Criptônio 83,8
37 Rb Rubídio 85,4	38 Sr Estrôncio 87,6	39 Y Ítrio 88,9	40 Zr Zircônio 91,2	41 Nb Níbio 92,9	42 Mo Molibdênio 95,9	43 Tc Técncio 98,9	44 Ru Rútenio 101,0	45 Rh Ródio 102,9	46 Pd Paládio 106,4	47 Ag Prata 107,8	48 Cd Cádmio 112,4	49 In Índio 114,8	50 Sn Estanho 118,7	51 Sb Antimônio 121,7	52 Te Telúrio 127,6	53 I Iodo 126,9	54 Xe Xenônio 131,2
55 Cs Césio 132,9	56 Ba Bário 137,3	57 a 71 La-Lu	72 Hf Háfnio 178,4	73 Ta Tântalo 180,9	74 W Tungstênio 183,8	75 Re Rênio 186,2	76 Os Ósmio 190,2	77 Ir Írídio 192,2	78 Pt Platina 195,0	79 Au Ouro 196,9	80 Hg Mercúrio 200,5	81 Tl Tálio 204,3	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,9	84 Po Polônio 209,9	85 At Astatina 209,9	86 Rn Radônio 222,0
87 Fr Frâncio 223,0	88 Ra Rádio 226,0	89 a 103 Ac-Lr	104 Rf Rúterfórdio 261	105 Db Dúbnio 262	106 Sg Seabórgio ---	107 Bh Bóhrio ---	108 Hs Háscio ---	109 Mt Moscúvio ---									

57 La Lantânio 138,9	58 Ce Cério 140,1	59 Pr Praseodímio 140,9	60 Nd Neodímio 144,2	61 Pm Promécio 146,2	62 Sm Samário 150,3	63 Eu Európio 151,9	64 Gd Gadolínio 157,2	65 Tb Terbio 158,9	66 Dy Dísprosio 162,5	67 Ho Hólmio 164,9	68 Er Érbio 167,2	69 Tm Tulio 168,9	70 Yb Ítrio 173,0	71 Lu Lutécio 174,9
89 Ac Actínio 227,0	90 Th Tório 232,0	91 Pa Protactínio 231,0	92 U Urânio 238,0	93 Np Neptúnio 237,0	94 Pu Plutônio 239,0	95 Am Americônio 241,0	96 Cm Cúrio 244,0	97 Bk Berquílio 249,0	98 Cf Califórnio 252,0	99 Es Einsteinício 252,0	100 Fm Férmio 257,1	101 Md Mendelévio 258,1	102 No Nobelício 259,1	103 Lr Laurêncio 262,1