



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 CONHECIMENTO EM QUÍMICA PARA INGRESSO
NA PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG - 1º SEMESTRE DE 2015

16 DE DEZEMBRO DE 2014

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.

Soluções tampão são extremamente utilizadas em laboratórios para o controle do pH do meio sob níveis predeterminados relativamente constantes. Considere 600 mL de uma solução tampão, constituída de $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 e $0,450 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

- a) Apresente as equações dos equilíbrios envolvidos nesta solução tampão com os respectivos valores das constantes.

- b) Determine o pH da solução tampão mencionada, apresentando todos os cálculos envolvidos.

- c) Calcule a variação no pH (ΔpH) do meio quando uma porção de 150 mL de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionada à solução tampão.

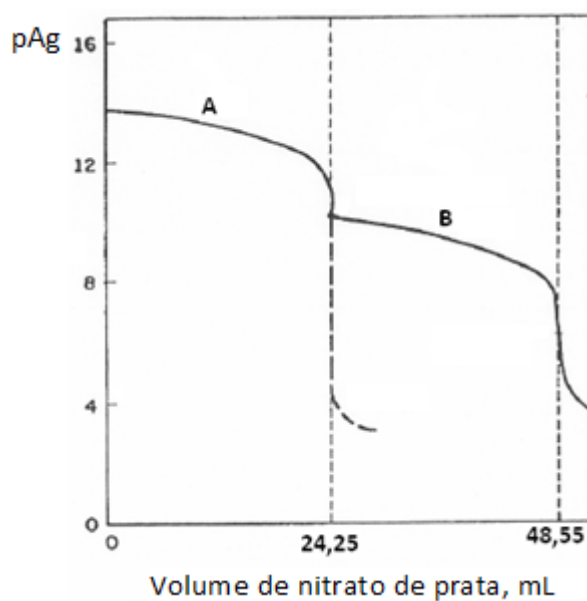
Dados: NH_4^+ : $K_a = 5,70 \times 10^{-10}$

QUESTÃO 1B.

Cloreto e iodeto podem ser determinados simultaneamente em uma amostra por titulação de precipitação utilizando nitrato de prata como titulante e detecção potenciométrica. Para a determinação destes ânions em uma amostra de água, titularam-se 50,00 mL dessa amostra com uma solução de nitrato de prata $0,0845 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a curva de titulação obtida apresentada na **Figura 1B**.

- Identifique as espécies A e B.
- Indique na Figura 1B o ponto final da titulação de cada ânion.
- No ponto final da titulação do ânion A ocorre co-precipitação? Justifique.
- Determine a concentração de cada ânion na amostra de água.

Dados: $K_{psAgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{psAgI} = 8,3 \times 10^{-17}$.

**FIGURA 1B**

QUESTÃO 1C.

Em uma análise do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro foi adotado o seguinte procedimento:

- i) Realizou-se uma digestão ácida, com HCl concentrado, de 0,5000 g do minério ferro e, a solução resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, o qual teve seu volume aferido com água;
- ii) Um alíquota de 10,00 mL foi retirada do balão e transferida para um erlenmeyer;
- iii) Para o preparo da amostra para a titulação, foram adicionadas ao erlenmeyer quantidades adequadas dos reagentes SnCl₂, HgCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, MnSO₄.
- iv) A solução resultante foi titulada com KMnO₄ padronizado 0,010 mol L⁻¹, consumindo um volume de 7,50 mL de titulante.

a) Forneça as semi-equações das reações de oxidação e redução, incluindo os balanços de massas e cargas.

b) Forneça a equação global da reação de oxi-redução, que ocorre durante a titulação, e determine seu respectivo valor de potencial (E).

c) Determine o teor de ferro, expresso em % (m/m), presente na amostra de minério.

Dados: Massa molar Fe = 55,845 g mol⁻¹

$\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons$	Mn^{2+}	$E^0 = 1,510 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons$	Fe^{2+}	$E^0 = 0,771 \text{ V}$

FÓRMULAS E DADOS GERAIS

$$K' = \frac{K}{\alpha_M \alpha_L} \quad \alpha = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n \quad \alpha = [M]' / [M]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$$

$$[H^+] = K_a \left(\frac{C_a}{C_b} \right) \quad pH = pK_a - \log \left(\frac{C_a}{C_b} \right)$$

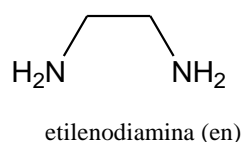
$$K_w = K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$$

$$S = \frac{K_{ps}}{[M]} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad \log K = \frac{n(E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0)}{0,0592}$$

QUESTÃO 2A.

As constantes de formação obtidas em solução aquosa à 25° C para a formação dos íons $[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$, $[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ e $[M(en)_3]^{2+}$, em que M corresponde aos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} são apresentadas no quadro abaixo.



Íon	Constantes de formação		
	$[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$	$[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[M(en)_3]^{2+}$
Cu^{2+}	3×10^{10}	1×10^9	0,1 (estimado)
Ni^{2+}	2×10^7	1×10^6	1×10^4

a) Considerando como espécie inicial $[M(H_2O)_6]^{2+}$, **escreva** as equações químicas que representam as 3 constantes de formação para as espécies com o íon Ni^{2+} .

b) **Desenhe** as estruturas de todos os isômeros para a espécie $[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$.

c) Considerando a teoria de campo cristalino, **explique** o porquê de as constantes ($[M(en)(H_2O)_4]^{2+}$ e $[M(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$) para as espécies com o íon Cu^{2+} terem valor mais elevado do que aquelas observadas com o Ni^{2+} .

QUESTÃO 2B.

O íon complexo hexafluorocobaltato(III), segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares e considerando apenas as ligações sigma (σ), apresenta a seguinte configuração eletrônica: $a_{1g}^2, t_{1u}^6, e_g^4, t_{2g}^4, e_g^{*2}$.

a) **Escreva** a fórmula química do íon complexo e **indique** se o mesmo é de spin alto ou baixo. **Justifique** sua resposta.

b) Em um complexo análogo, contendo ligantes cianeto (CN^-) em vez de fluoreto, o máximo na banda de absorção na região do ultravioleta-visível referente à transição $d-d$, deve ocorrer em maior ou menor **comprimento de onda** que o máximo da banda correspondente no complexo com fluoreto? **Justifique** sua resposta.

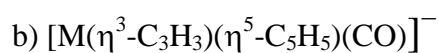
c) **Preencha** os dois diagramas de orbitais moleculares apresentados abaixo escolhendo aquele que melhor representa a formação das ligações π para o complexo com fluoreto e para o complexo com cianeto. **Identifique** o diagrama e **faça o preenchimento** eletrônico dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares.

Diagramas		
Complexo		

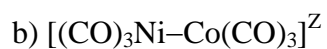
QUESTÃO 2C.

Faça o que se pede em cada item abaixo.

2C1. Com base na regra dos 18 elétrons, **identifique** o metal de transição do 4º período (M) para cada um dos seguintes complexos.



2C2. Com base na regra dos 18 elétrons, **determine** a carga (Z) esperada para cada um dos seguintes complexos.



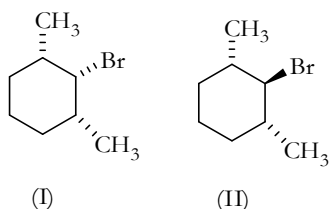
2C3. Considerando os seguintes complexos $[Ni(CO)_4]$, $[Co(CO)_4]^-$ e $[Fe(CO)_4]^{2-}$, qual deles apresenta a menor frequência de estiramento C–O? Justifique sua resposta.

Formulário:

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

QUESTÃO 3A.

Dentre os dois isômeros apresentados a seguir, (I) sofre reação de eliminação bimolecular mais rapidamente que (II) quando tratado com MeONa/MeOH sob aquecimento.



a) **Represente** no quadro abaixo duas conformações em cadeira para cada um dos compostos (I e II).

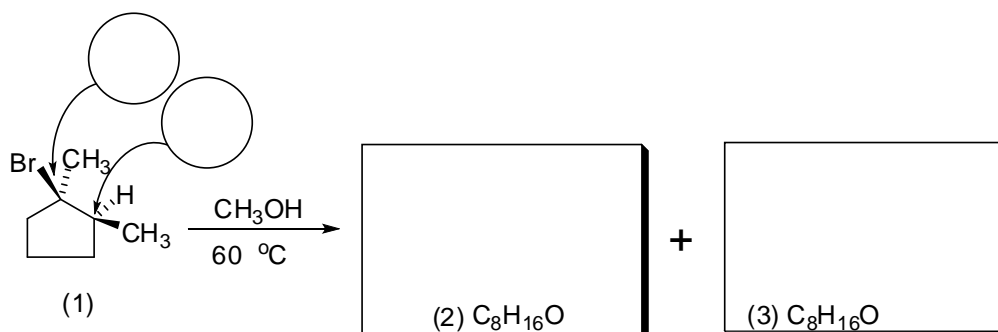
Conformação de Ia	Conformação de Ib	Conformação de IIa	Conformação de IIb

b) **Indique** para cada composto (I) e (II) quais conformações (Ia ou Ib; IIa ou IIb) são mais estáveis. Justifique sua resposta discutindo sobre as interações repulsivas ou estabilizadoras predominantes em cada conformação.

c) **Represente** o mecanismo da reação de eliminação para o composto (I) e explique porque ele reage mais rapidamente que (II) conforme informado acima.

QUESTÃO 3B.

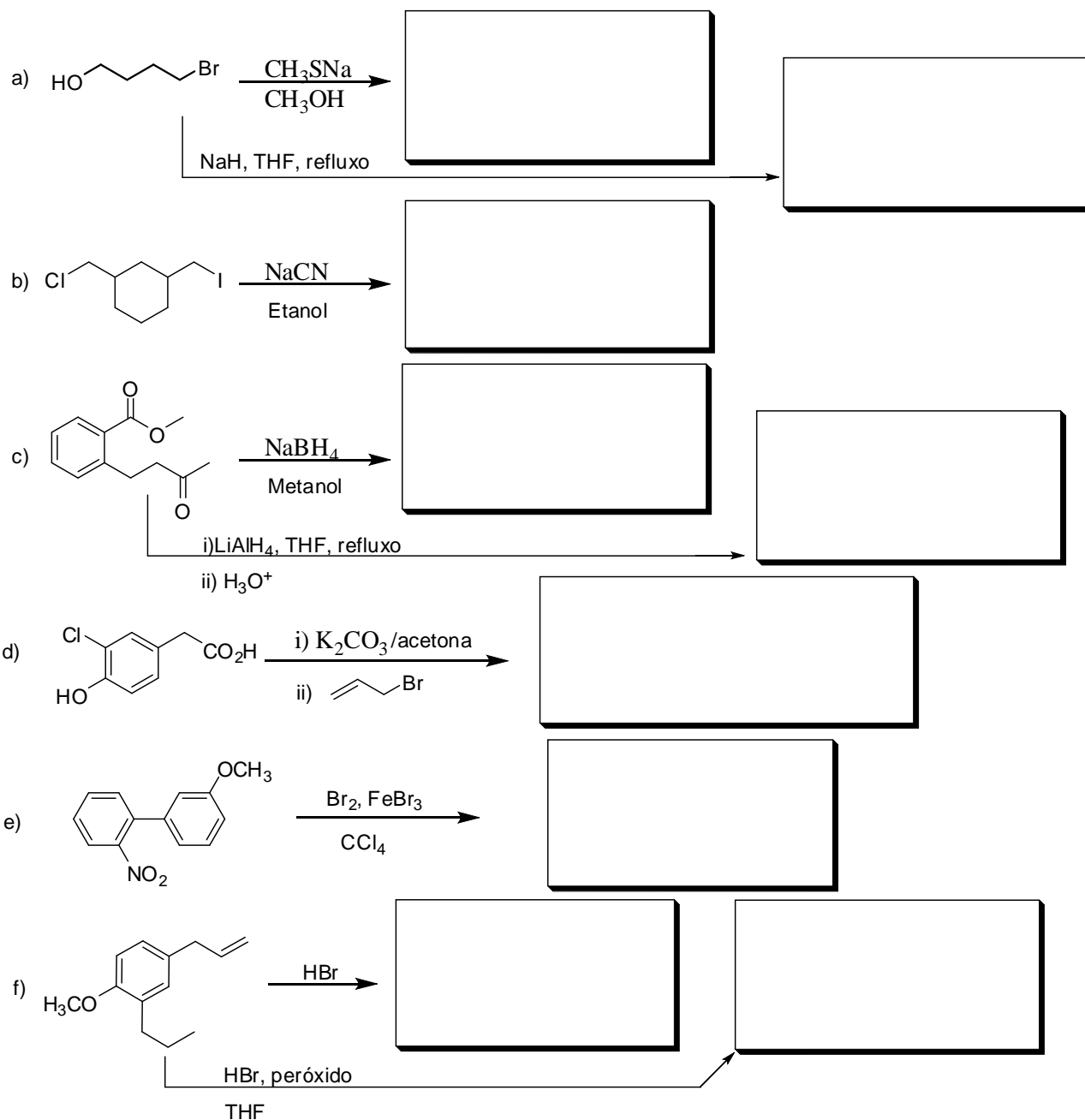
O 1-bromo-1,2-dimetilciclopentano (1) quando submetido a condições de solvólise com metanol, é convertido na mistura dos produtos (2) e (3) conforme ilustrado na equação a seguir.



- Nos círculos acima, indique as configurações absolutas (*R* e *S*) para cada carbono assimétrico para o composto (1).
- Represente nos quadros acima as fórmulas estruturais para os compostos (2) e (3), indicando também as configurações absolutas de cada carbono assimétrico em ambos os compostos.
- Represente o mecanismo completo para a reação de modo a explicar o resultado obtido.
- Considerando as fórmulas estruturais dos compostos (2) e (3) indique se eles são formados em quantidades iguais ou se um deles deve ser o produto majoritário. Explique sua resposta.

QUESTÃO 3C.

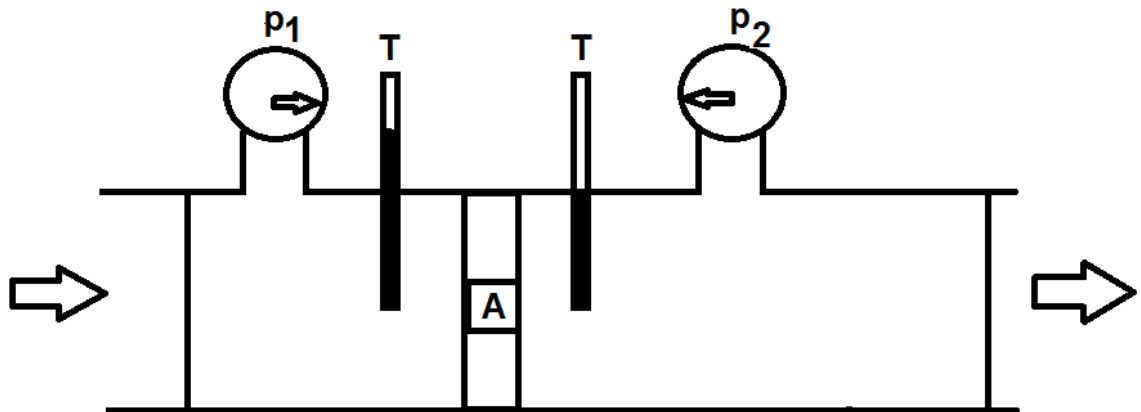
Considerando que os compostos difuncionalizados mostrados a seguir podem reagir de forma quimiosseletiva com os reagentes indicados, forneça as fórmulas estruturais do produto principal esperado em cada uma das reações a seguir:



g) Represente o mecanismo da formação do produto obtido na reação (e).

QUESTÃO 4A.

A Figura a seguir é referente à experiência de Joule-Thomson, em que um fluxo estacionário de gás passa através de um tubo isolado no sentido das setas; na posição **A** existe uma obstrução que resulta em uma queda de pressão ao se passar da esquerda para a direita. A fronteira do sistema move-se com o gás, envolvendo sempre a mesma massa. A temperatura é determinada pelos termômetros T.



a) Mostre que a expansão de Joule-Thomson é isoentálpica.

b) Uma garrafa a $21,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ contém um gás diatômico ideal, $\bar{c}_v/R = 5/2$, sob a pressão de $126,4\text{ kPa}$. Removendo-se a rolha, o gás expande-se adiabaticamente contra a pressão da atmosfera, $101,9\text{ kPa}$. Obviamente, parte do gás é expelida da garrafa. Quando a pressão no interior da garrafa se torna igual a $101,9\text{ kPa}$ recoloca-se a rolha rapidamente. O gás, que esfriou na expansão adiabática, aquece-se agora lentamente até que sua temperatura seja novamente de $21,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual a pressão final na garrafa?

QUESTÃO 4B.

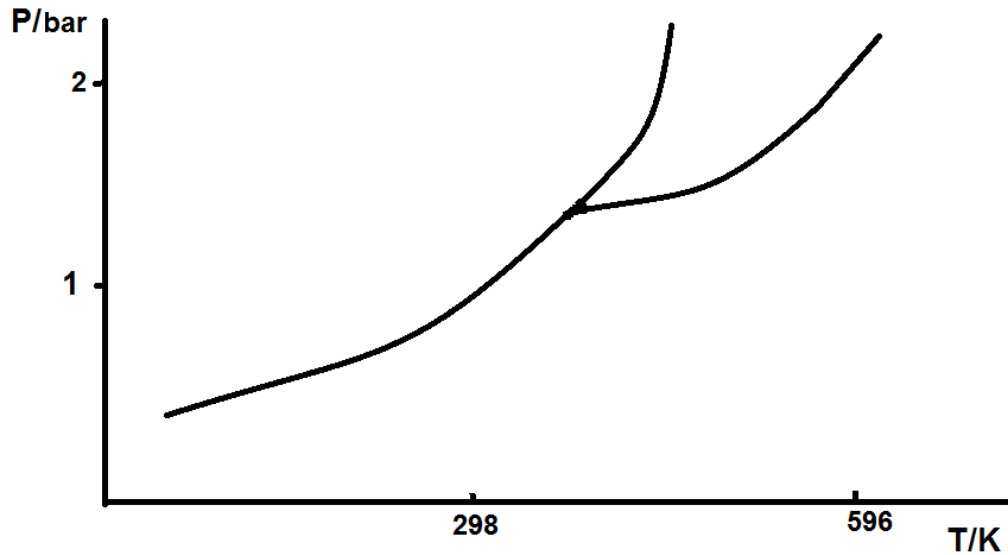
Para um gás monoatômico ideal, em etapas reversíveis, complete a tabela abaixo. Considere o estado inicial (V_1, p_1, T_1) e final (V_2, p_2, T_2). Expressar as respostas em função destas grandezas.

Tabela 1: Energias e processos reversíveis

	Isotérmico	Isobárico	Isovolumétrico	Adiabático
W	a	d	g	j
Q	b	e	h	k
ΔU	c	f	i	l

QUESTÃO 4C.

A seguir é apresentado o diagrama de fases do dióxido de carbono.



a) Marque no diagrama a transição de fases que explique o fato do gelo seco ser seco à temperatura e pressão ambientes (25°C e 1bar). Elabore uma explicação física coerente sobre o fenômeno.

b) Esboce a curva de resfriamento do gás (curva tempo x Temperatura) inicialmente à 600K à pressão de 2 bar até 298K à mesma pressão. Indique as transições físicas observadas.

c) Considere um sistema de duas fases em equilíbrio e deduza a equação de Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}\Delta V}$$

Formulário

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 Químicos

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

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