

Código:

# CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA PARA INGRESSO  
NA PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG - 1º SEMESTRE DE 2017

12 DE DEZEMBRO 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.**

Considere as seguintes soluções:

- I)  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $123,0 \text{ g L}^{-1}$
- II)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ) a 95,0% m/m, densidade =  $1,05 \text{ kg L}^{-1}$ .
- III)  $\text{HCl}$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$

**Calcule:**

- a) O volume (mL) de (II) que deverá ser adicionado a 250,0 mL de (I) para preparar 600,0 mL de um tampão com  $\text{pH} = 5,2$ .
- b) A variação de pH observada se forem adicionados 10,00 mL de (III) na solução tampão preparada no item (a).
- c) O pH resultante da mistura de 5,00 mL de (I) com 15,00 mL de (III). Justifique sua resposta indicando a composição química da mistura obtida.

**QUESTÃO 1B.**

Considere uma solução do sal  $C_2D$ :

- a) **Calcule** a solubilidade em água (desconsidere qualquer reação paralela).
- b) **Calcule** a solubilidade em uma solução tamponada a  $pH = 3$ .
- c) **Calcule** as concentrações de  $C^+$ ,  $D^{2-}$ ,  $HD^-$  e  $H_2D$  do item (b).
- d) **Explique** os resultados obtidos nos itens (a) e (b) e o que aconteceria com a solubilidade do  $C_2D$  em água se um sal solúvel CM fosse adicionado.

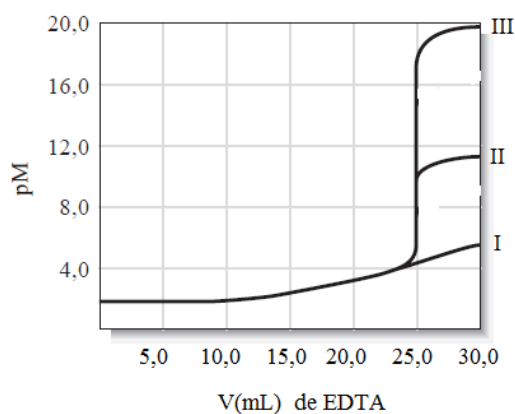
**Dados:**  $K_{ps}(C_2D) = 4,0 \times 10^{-12}$ ;  $K_{a1}(H_2D) = 2,3 \times 10^{-2}$  e  $K_{a2}(H_2D) = 5,40 \times 10^{-7}$ .

## QUESTÃO 1C.

A Figura abaixo mostra as curvas de titulação (I, II e III) para três alíquotas de 20,0 mL de soluções  $0,012 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Th}^{4+}$ , em três valores distintos de pH (6,0; 8,0 e 10,0), com solução padrão de EDTA sal dissódico (etilenodiaminotetracetato de sódio).

a) **Associe** às curvas (I, II e III) aos respectivos valores de pH. **Justifique** mostrando a(s) reação(ões) química(s) envolvidas.

b) **Calcule** a concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) analítica da solução padrão de EDTA utilizada nas titulações.



**Lista de Equações**

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

**QUESTÃO 2A.**

Os íons  $M^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ ) da primeira série de transição geralmente apresentam preferência da geometria octaédrica (spin alto) sobre a geometria tetraédrica.

a) Considerando a Teoria de Campo Cristalino (TCC), **apresente** os diagramas de energia característicos para um dos íons citados levando em consideração as duas geometrias supracitadas.

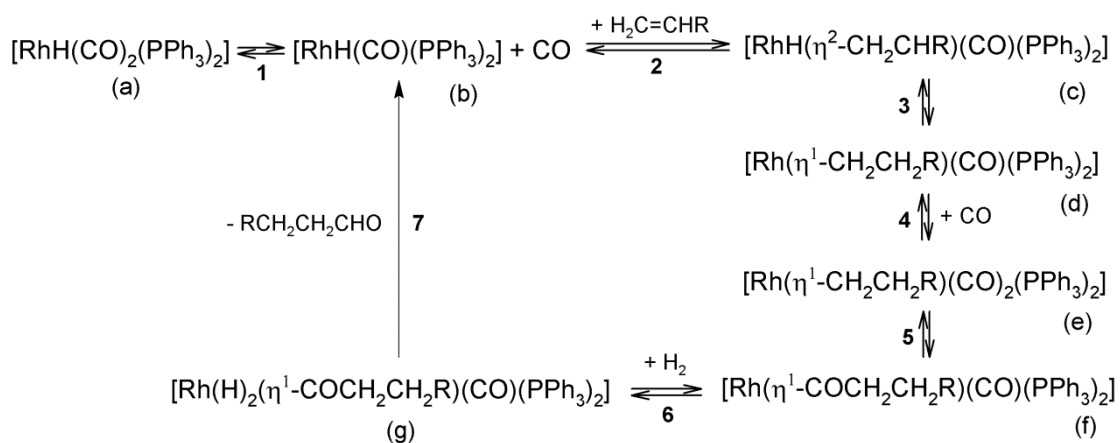
b) **Calcule** o valor da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC), em termos de  $Dq$  e  $P$ , para os três íons citados, considerando as duas geometrias supracitadas.

c) Sabendo que  $10Dq_{Td} = 4/9 10Dq_{Oh}$ , os valores de EECC obtidos no item (b) explicam que “o número de complexos tetraédricos formados decresce na ordem  $Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$ ”? **Justifique** sua resposta. ( $10Dq_{Td}$  = desdobramento de campo no sistema tetraédrico e  $10Dq_{Oh}$  = desdobramento de campo no sistema octaédrico)

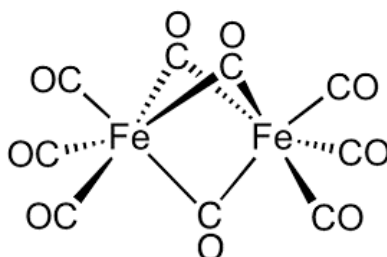
**QUESTÃO 2B.**

Faça o que se pede em cada item abaixo.

a) A figura a seguir representa um ciclo catalítico para a reação de hidroformilação. Faça a contagem de elétrons e indique o estado de oxidação formal do centro metálico para cada um dos compostos organometálicos apresentados (a até g). Para isso, **complete** o quadro fornecido na folha de respostas.



b) Considere a estrutura do composto organometálico,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ , representada a seguir. O espectro na região do infravermelho para essa espécie apresenta duas bandas referentes aos estiramentos do grupo carbonila ( $2019$  e  $1829 \text{ cm}^{-1}$ ). Sabendo que a carbonila livre tem uma banda de estiramento centrada em  $2143 \text{ cm}^{-1}$ , **atribua** adequadamente as duas bandas observadas para o composto apresentado (grupo carbonila terminal ou em ponte) e **justifique** sua resposta.



**QUESTÃO 2C.**

Considere o íon complexo hexaamincobalto(II). Segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares e, considerando a formação das ligações sigma ( $\sigma$ ), a configuração eletrônica para esse íon complexo é:  $a_{1g}^2, t_{1u}^6, e_g^4, t_{2g}^5, e_g^{*2}$ .

a) Considerando apenas a formação das ligações sigma ( $\sigma$ ), **represente** o diagrama de orbitais moleculares que descreve a formação das ligações químicas nesse complexo. Todos os orbitais deverão ser adequadamente identificados e o diagrama deverá ser preenchido com os elétrons.

b) Considerando que todos os ligantes do complexo sejam substituídos pelo ligante fluoreto, o que deve ocorrer com a energia dos orbitais  $t_{2g}$  (aumento, diminuição ou não se altera) do complexo? **Justifique** sua resposta.

c) Considerando que todos os ligantes do complexo sejam substituídos pelo ligante cianeto, o que deve ocorrer com a energia dos orbitais  $t_{2g}$  (aumento, diminuição ou não se altera) do complexo? **Justifique** sua resposta.

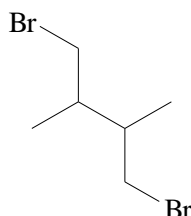
**Formulário:**

**Série espectroquímica:**  $I^- < Br^- < S^{2-} < \underline{SCN}^- < Cl^- < N_3^-, F^- < \text{ureia}, OH^- < C_2O_4^{2-}, O^{2-} < H_2O < \underline{NCS}^- < py, NH_3 < en < bipy, phen < \underline{NO}_2^- < CH_3^-, C_6H_5^- < CN^- < CO$



**QUESTÃO 3A.**

Considere a estrutura representada a seguir:

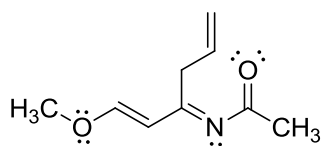


Para essa estrutura, pede-se:

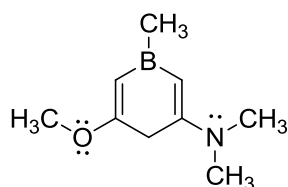
- a) **Desenhe** novamente essa representação bidimensional de fórmula de linhas de ligação da estrutura apresentada acima e **identifique** com um asterisco (\*) o(s) estereocentro(s) nela presente(s).
- b) Utilizando a notação de cunhas cheias e tracejadas, **indique** todos os possíveis estereoisômeros com a sua representação tridimensional adequada e **indique** as respectivas configurações de todos os estereocentros para cada um dos estereoisômeros.
- c) Considerando as configurações dos estereocentros, **dê** o nome IUPAC para todos os estereoisômeros determinados no item (b).
- d) **Classifique** os estereoisômeros determinados no item (b) como opticamente ativos ou opticamente inativos, **justificando** sua resposta. No caso de isômero(s) opticamente inativo(s), a(s) justificativa(s) deve(m), além de escrita(s), ser(em) representada(s) por desenho(s).
- e) **Classifique** a relação isomérica entre as estruturas tridimensionais determinadas no item (b), correlacionando-as como enantiômeros, isômeros constitucionais ou diastereoisômeros.

**QUESTÃO 3B.**

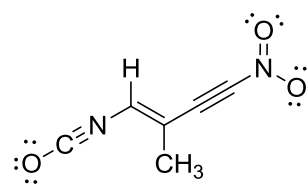
Considere as estruturas químicas para os três compostos (**A**, **B** e **C**), dadas abaixo.



**Composto A**



**Composto B**



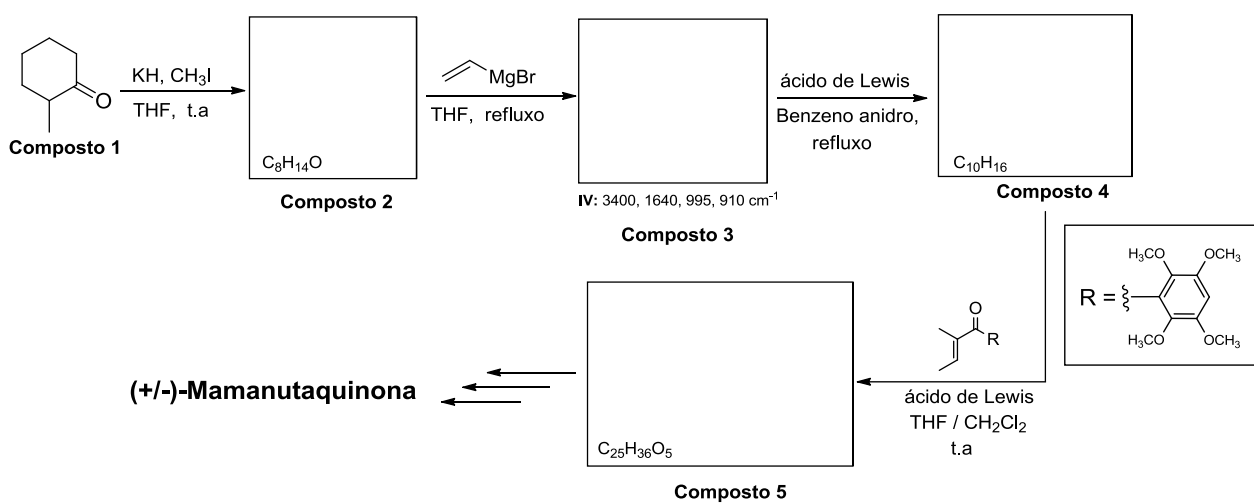
**Composto C**

- Desenhe** todas as estruturas de ressonância válidas, para cada composto.
- Mostre** a movimentação dos elétrons usando a notação de setas curvas.
- Para cada composto **escolha** a estrutura de ressonância que mais contribui para o híbrido de ressonância.

QUESTÃO 3C.

A (-)-mamanutaquinona foi identificada em 1991 como um metabólito secundário de esponjas marinhas, encontradas na região das ilhas Mamanuta. Esse composto apresentou atividade contra alguns tipos de tumores, sendo mais ativo contra células de câncer de colón. Na literatura há várias rotas de síntese para essa molécula, sendo uma delas descrita por Danishefski e colaboradores, que propuseram uma abordagem para a síntese da (+/-)-mamanutaquinona, em 14 etapas. No esquema 1 está representada uma pequena parte dessa rota. Utilizando seus conhecimentos, dê a estrutura para os compostos **2**, **3**, **4** e **5**, desconsiderando qualquer estereoquímica.

Esquema 1



**QUESTÃO 4A.**

Uma amostra de 1,0 mol de He apresenta-se sob pressão de 202,6 kPa e temperatura de 25 °C.

- a) **Calcule** o volume molar do gás (em dm<sup>3</sup>), se o considerarmos como perfeito.
- b) **Estime** o fator de compressibilidade desse gás considerando que seu volume molar obtido através da equação de van der Waals é igual a  $9,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .
- c) De acordo com o valor obtido para o fator de compressibilidade, **informe** qual o tipo de interação predomina nesse gás. **Explique** sua resposta.
- d) Se o comportamento do gás pudesse ser descrito por meio da equação do virial

$pV_m = RT + \left( B - \frac{A}{RT^{3/2}} \right) p$ , **qual** seria a expressão para a temperatura de Boyle?

**QUESTÃO 4B.**

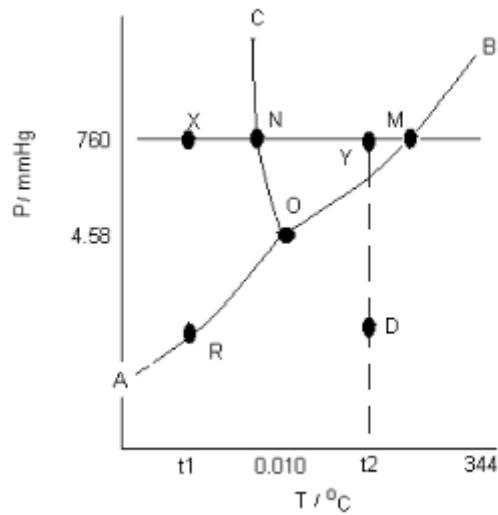
Uma amostra de 1,0 mol de um gás perfeito com  $C_{p,m} = 7/2R$ , realiza o seguinte ciclo: (a) aquecimento a volume constante até que a temperatura alcance um valor que é o dobro da temperatura inicial; (b) expansão adiabática e reversível, de modo que a temperatura alcance o valor inicial; (c) compressão isotérmica e reversível até que a pressão inicial de 1,0 atm seja alcançada. **Calcule**  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para cada etapa.

	<b>q/J</b>	<b>w/J</b>	<b><math>\Delta U/J</math></b>	<b><math>\Delta H/J</math></b>
Etapa (a)				
Etapa (b)				
Etapa (c)				

**QUESTÃO 4C.**

De acordo com o diagrama de fases da água pura (Figura 1):

- Identifique** as três regiões que formam este diagrama.
- Determine** o número de graus de liberdade (número de variáveis independentes) para os pontos M, O e X.
- Identifique** as fases presentes nos segmentos RO e CO.
- Qual o efeito do aumento da pressão no valor da temperatura de fusão da água?
- Sob quais condições a água passa a sublimar?



**Figura 1** – Diagrama de fases para a água pura.

**Formulário**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Regra das fases de Gibbs:  $F = C - P + 2$

# Classificação Periódica dos Elementos Químicos

1																	18	
1	H Hidrogênio 1,0																	He Hélio 4,0
2	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li Lítio 6,9	Be Berílio 9,0											B Boro 10,8	C Carbono 12,0	N Nitrogênio 14,0	O Oxigênio 15,9	F Flúor 18,9	Ne Neônio 20,1
3	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
4	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
5	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 Rútenio 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
6	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
7	87	88	89 a 103	104	105	106	107	108	109									
	Fr Frâncio 223,0	Ra Rádio 226,0	Ac-Lr	Rf Rúterfórdio 261	Db Dúbnio 262	Sg Seabórgio ---	Bh Bóhrio ---	Hs Háscio ---	Mt Mitrânio ---									

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 Túlio 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 Neptúncio 237,0	Pu Plutônio 239,0	Am Americônio 241,0	Cm Cúrio 244,0	Bk Berquílio 249,0	Cf Califórnio 252,0	Es Einsteinício 252,0	Fm Férmio 257,1	Md Mendelevício 258,1	No Nobelício 259,1	Lr Laurêncio 262,1