



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

UF *m* G

Código:

# CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTOS EM QUÍMICA PARA  
INGRESSO NA PÓS-GRADUAÇÃO (MESTRADO) DO DQ/UFMG  
NO 2º SEMESTRE DE 2013

**09 de JULHO de 2013**

## Instruções

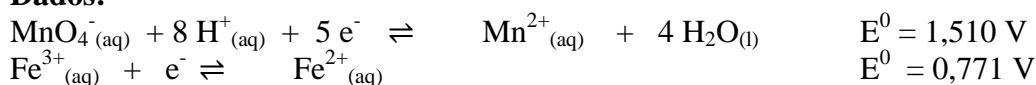
- Leia atentamente a prova.
- Escolha apenas 02 (duas) questões de cada área para resolver.
- Cada questão escolhida será resolvida em sua própria folha no caderno de respostas.
- O caderno de questões deve ser devolvido juntamente com o caderno de respostas.
- Desligue os seus aparelhos eletrônicos durante a prova (celular, tablet, etc).

## PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 1

**QUESTÃO 1A:** Em um procedimento de titulação, 0,4189 g de uma amostra de limalha de ferro (isenta de impureza) foi dissolvida em HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (pH = 2,00). Em seguida, a solução resultante foi titulada com permanganato de potássio, consumindo 30,00 mL do titulante.

- Escreva a equação que representa a reação envolvida na titulação.
- Calcule a concentração em quantidade de matéria (mol L<sup>-1</sup>) da solução de permanganato de potássio.
- Calcule o potencial padrão da reação envolvida na titulação.
- Calcule o potencial no ponto de equivalência.
- Esta titulação necessita da adição de mais algum reagente para atuar como indicador do ponto final? Em caso afirmativo, cite qual reagente. Em caso negativo, justifique o motivo.

**Dados:**



**QUESTÃO 1B:** Considere uma solução aquosa de benzoato de sódio (NaBen) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Pedese:

- As equações que representam os equilíbrios envolvidos em solução e suas respectivas constantes.
- Balanço de massas e cargas para o sistema em questão.
- Um analista realizou uma medida de pH desta solução, utilizando um pHmetro com eletrodo de vidro. O pH da solução, observado no equipamento, refere-se a um meio ácido ou básico? Explique qualitativamente e determine o pH desta solução.
- 1,0 L de uma solução tampão foi preparado pela mistura de 4,50 g benzoato de sódio + 6,10 g de ácido benzóico (HBen). Ao tampão, foram adicionados 12 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Determine o valor de pH da solução antes e depois da adição de HCl. Este tampão teria boa capacidade tamponante? Justifique.

**Dados:** K<sub>a</sub> ácido benzóico = 6,28 x 10<sup>-5</sup>

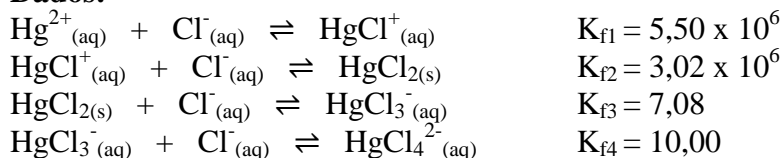
Massa molar ácido benzóico = 122 g mol<sup>-1</sup>

Massa molar benzoato de sódio = 144 g mol<sup>-1</sup>

**QUESTÃO 1C:** O mercúrio é um metal pesado, não essencial ao organismo humano, sendo que, o metil e dimetil mercúrio são reconhecidamente espécies altamente tóxicas, pois atravessam facilmente as membranas celulares. O processo de metilação do mercúrio, em ambientes aquosos, depende de como este se encontra, ou seja, o quanto o metal está disponível para metilação como Hg<sup>2+</sup>.

- Calcule a fração ( $\alpha$ ) de cada espécie de mercúrio em uma mistura de íons Hg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> em dois tipos de resíduos aquosos (R1 e R2), com concentrações de Cl<sup>-</sup> iguais a 10<sup>-5</sup> e 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.
- Qual dos dois resíduos apresenta maior potencial para formação das espécies mais tóxicas de Hg<sup>2+</sup>? Justifique.

**Dados:**



**Formulário:****ÁREA 1**

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

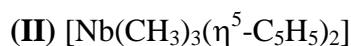
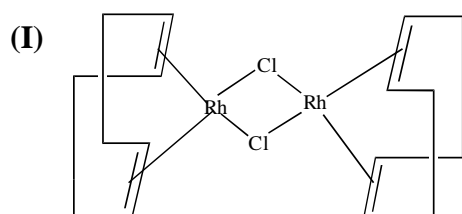
=====

## PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 2

**QUESTÃO 2A:** Considere o seguinte íon complexo: hexacianomanganato(III). Segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares e considerando a formação da ligação sigma ( $\sigma$ ), a configuração eletrônica para esse íon complexo é:  $a_{1g}^2, t_{1u}^6, e_g^4, t_{2g}^4$ .

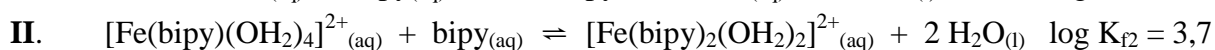
- Escreva a fórmula química do íon complexo e indique se o mesmo é de spin alto ou baixo. Justifique sua resposta.
- Suponha que todos os ligantes cianeto sejam substituídos pelo ligante água, escreva a configuração eletrônica para o complexo resultante (íon hexaaquamanganês(III)).
- Esboce o diagrama de orbitais moleculares que representa a formação das ligações  $\pi$  no complexo de spin baixo. Faça o preenchimento eletrônico dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares no diagrama esboçado. Determine a ordem de ligação total ( $\sigma + \pi$ ) e a ordem de ligação parcial metal-ligante.

**QUESTÃO 2B:** Para os complexos organometálicos **I**, **II** e **III** dados abaixo:



- Desenhe a estrutura do complexo **II**.
- Para os complexos **I** e **II**, verifique se a regra dos 18 elétrons está sendo seguida mostrando a contagem dos elétrons e indicando o número de oxidação do metal. Dados:  $\text{Rh} = [\text{Kr}]4d^85s^1$  e  $\text{Nb} = [\text{Kr}]4d^35s^2$ .
- Qual é número de oxidação do íon metálico em **III**? Explique como é possível a existência deste íon.
- Explique o que aconteceria com a força da ligação metal-carbono se o Vanádio do complexo **III** fosse substituído pelo íon  $\text{Mn}^{3+}$ .

**QUESTÃO 2C:** Considere as constantes de formação das reações **I**, **II** e **III**, onde bipy = 2,2'-bipiridina:



- Normalmente as constantes de formação sequenciais encontram-se na ordem:  $K_{f1} > K_{f2} > K_{f3} > \dots > K_{fn}$ . O decréscimo do valor das constantes de formação sequenciais reflete a diminuição do fator estatístico à medida que os ligantes são substituídos. Explique porque a constante de formação da reação **III** ( $K_{f3}$ ) não obedece a esta regra.
- Calcule a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC, em termos de Dq e P) para os complexos  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  e  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ . Indique, para cada complexo, se ele é de spin alto ou de spin baixo.
- Faça uma previsão se a estrutura do complexo  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  será distorcida ou não considerando o Teorema de Jahn Teller. Inclua em sua resposta o desenho do diagrama de níveis de energia e o cálculo da EECC (em termos de Dq e P).
- A solução do aquacomplexo  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  é ácida ou básica? Justifique sua resposta.

## Formulário:

## ÁREA 1

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

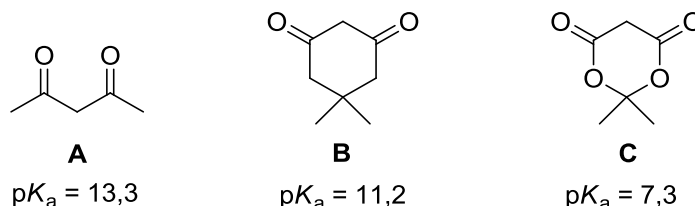
**Ordem de Ligação**  $= \frac{1}{2} (e^-_{\text{OML}} - e^-_{\text{OMAL}})$ ;

onde OML = orbitais moleculares ligantes e OMAL = orbitais moleculares antiligantes.

=====

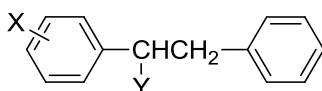
## PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 3

**QUESTÃO 3A:** Em relação à acidez dos compostos abaixo:



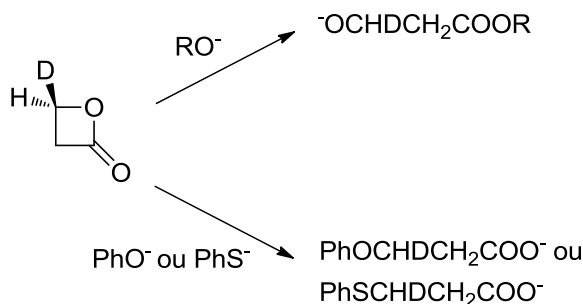
- Indique qual é o átomo de hidrogênio mais ácido em A, B e C. Justifique sua resposta, mostrando as estruturas das bases conjugadas correspondentes a cada caso.
- Compare os valores de  $pK_a$  e explique a razão de B ser mais ácido que A e menos ácido que C.
- Mostre a reação da base conjugada de cada ácido acima com brometo de metila. Qual base você esperaria ser a mais nucleofílica?

**QUESTÃO 3B:** Considerando a reação de eliminação de HY do composto abaixo:



- Qual caminho de reação é o preferido em solvente etanol: E1 ou E2? Justifique sua resposta.
- Considerando o mesmo grupo X no anel arílico, qual composto sofreria a perda de HY mais rapidamente em etanol: Y = -Cl, -Br ou -OH? Justifique sua resposta.
- Considerando um composto com o mesmo grupo Y, qual grupo X tornaria a eliminação de HY mais rápida em etanol: X = 4-NO<sub>2</sub>- ou 4-CH<sub>3</sub>O-? Justifique sua resposta.

**QUESTÃO 3C:** A reação entre β-propiolactona e dois grupos diferentes de nucleófilos está mostrada a seguir:



- Mostre o mecanismo (com setas curvas) para cada caminho de reação acima.
- Por que cada grupo de nucleófilos acima segue caminhos de reações diferentes?
- Qual nucleófilo, PhO<sup>-</sup> ou PhS<sup>-</sup>, reagiria mais rapidamente com a lactona? Justifique sua resposta.
- Qual reação ocorreria com inversão da configuração e qual ocorreria com retenção de configuração? Justifique sua resposta.

=====

## PROVA DE CONHECIMENTOS (MESTRADO)-DQ/UFMG ÁREA 4

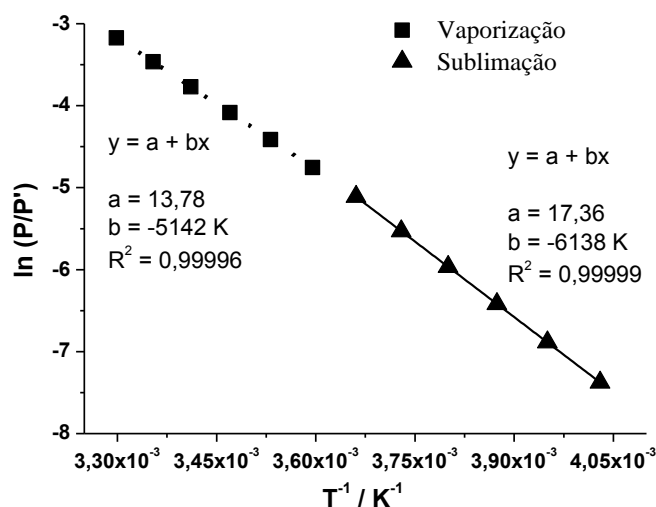
**Questão 4A:** a) Calcule  $\Delta_r G_m^\ominus$  a 298K para a reação (não balanceada) de formação do ácido bromídrico.

	$H_2(g)$	+	$Br_2(g)$	→	$HBr(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus / kJ mol^{-1}$	0		30,91		-36,40
$\Delta_f S_m^\ominus / J K^{-1} mol^{-1}$	130,7		245,5		198,7

b) Utilizando o valor de  $\Delta_r G_m^\ominus$  determinado na letra (a), seus conhecimentos sobre a *Energia livre de Gibbs*, e sabendo que o valor do  $\Delta_f G_m^\ominus [Br_2(g)] = 3,1 kJ mol^{-1}$ , determine o valor do  $\Delta_f G_m^\ominus$  do HBr (g).

c) Com base no(s) valor(es) calculado(s) disserte sobre a espontaneidade desta reação.

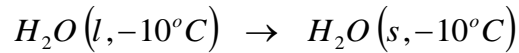
**Questão 4B:** O gráfico abaixo foi obtido a partir da determinação da pressão de vapor da água em diferentes temperaturas após linearização dos dados  $\left( \ln\left(\frac{P}{P'}\right) \text{ vs. } T^{-1}, \text{ com } P' = 1 \text{ atm} \right)$ .



**Pede-se:**

- a) Estimar a entalpia molar de vaporização da água ( $\Delta_{vap} H_m^\ominus$ ).
- b) Estimar a entalpia molar de sublimação da água ( $\Delta_{sub} H_m^\ominus$ ).
- c) Estimar a entalpia molar de fusão da água ( $\Delta_{fus} H_m^\ominus$ ).
- d) Estimar a temperatura de ebulição normal da água ( $T_{eb.,normal}$ ).

**Questão 4C:** Um exemplo de uma transição de fase irreversível é a cristalização da água a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão constante:



Um caminho para calcular a variação da entropia desse processo, consiste de uma série de passos reversíveis partindo da água líquida a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até gelo a  $-10^{\circ}\text{C}$ , a pressão constante:

**Passo 1:** Aquecimento reversível da água super-resfriada de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Passo 2:** Conversão isotérmica reversível da água líquida a gelo, a  $1\text{ atm}$  ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Passo 3:** Resfriamento reversível do gelo de  $0^{\circ}\text{C}$  até  $-10^{\circ}\text{C}$ .

**Pede-se:**

Calcule a variação da entropia molar do sistema ( $\Delta S_m^{\ominus}$ ) em cada um desses passos e para o processo global. Considere  $C_{p,m} \approx \text{constante}$ , na faixa de temperatura considerada.

**Dados:**  $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)] = 75,3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

$$C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)] = 37,7\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{crist}} H_m^{\ominus} = -6,01\text{ kJ mol}^{-1}$$



## Formulário:

## ÁREA 4

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

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

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

---

$Z = pV_m/RT$	Fator de compressibilidade.
$pV_m = RT$	Equação dos Gases ideais.
$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$	Equação de Van der Waals.
$pV_m = RT[1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + D(T)/V_m^3 + \dots]$	Expansão do Virial.
$dU = \delta Q + \delta W$	1º Princípio da termodinâmica.
$H = U + pV$	Entalpia.
$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	Calor específico a volume constante.
$C_P = (\partial H/\partial T)_P$	Calor específico a pressão constante.

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

$$pV^\gamma = \text{cte}$$

Isóbara para Gases ideais (GI).

$$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma}$$

Relação de temperaturas em transformações adiabáticas (GI)

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$$

Coef. de expansão (térmico)

$$\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$$

Coef. de compressibilidade isotérmica

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

Entropia

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$\Delta_{\text{transição}} S = \frac{\Delta_{\text{transição}} H}{T_{\text{transição}}}$$

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

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

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

F, graus de liberdade, C, números de componentes, P, número de fases.

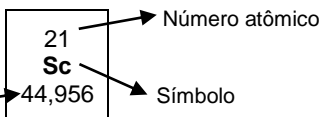
# Classificação Periódica dos Elementos

1

18

1	1 <b>H</b> 1,0079	2											13	14	15	16	17	18 <b>He</b> 4,0026
2	3 <b>Li</b> 6,941(2)	4 <b>Be</b> 9,0122											5 <b>B</b> 10,81(5)	6 <b>C</b> 12,011	7 <b>N</b> 14,007	8 <b>O</b> 15,999	9 <b>F</b> 18,998	10 <b>Ne</b> 20,180
3	11 <b>Na</b> 22,990	12 <b>Mg</b> 24,305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 <b>Al</b> 26,982	14 <b>Si</b> 28,086	15 <b>P</b> 30,974	16 <b>S</b> 32,066(6)	17 <b>Cl</b> 35,453	18 <b>Ar</b> 39,948
4	19 <b>K</b> 39,098	20 <b>Ca</b> 40,08(4)	21 <b>Sc</b> 44,956	22 <b>Ti</b> 47,867	23 <b>V</b> 50,942	24 <b>Cr</b> 51,996	25 <b>Mn</b> 54,938	26 <b>Fe</b> 55,845	27 <b>Co</b> 58,933	28 <b>Ni</b> 58,693	29 <b>Cu</b> 63,546	30 <b>Zn</b> 65,39(2)	31 <b>Ga</b> 69,723	32 <b>Ge</b> 72,61(2)	33 <b>As</b> 74,922	34 <b>Se</b> 78,96(3)	35 <b>Br</b> 79,96(3)	36 <b>Kr</b> 83,80
5	37 <b>Rb</b> 85,468	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,906	40 <b>Zr</b> 91,224	41 <b>Nb</b> 92,906	42 <b>Mo</b> 95,94	43 <b>Tc</b> 98,906*	44 <b>Ru</b> 101,1(2)	45 <b>Rh</b> 102,91	46 <b>Pd</b> 106,42	47 <b>Ag</b> 107,87	48 <b>Cd</b> 112,41	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 121,76	51 <b>Sb</b> 121,76	52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,90	54 <b>Xe</b> 131,3(2)
6	55 <b>Cs</b> 132,91	56 <b>Ba</b> 137,33	57 a 71 <i>La - Lu</i>	72 <b>Hf</b> 178,5(2)	73 <b>Ta</b> 180,95	74 <b>W</b> 183,84	75 <b>Re</b> 186,21	76 <b>Os</b> 190,2(3)	77 <b>Ir</b> 192,22	78 <b>Pt</b> 195,1(3)	79 <b>Au</b> 196,97	80 <b>Hg</b> 200,6(2)	81 <b>Tl</b> 204,38	82 <b>Pb</b> 207,2	83 <b>Bi</b> 208,98	84 <b>Po</b> 209,98*	85 <b>At</b> 209,99*	86 <b>Rn</b> 222,02*
7	87 <b>Fr</b> 223,02*	88 <b>Ra</b> 226,03*	89 a 103 <i>Ac - Lr</i>	104 <b>Db</b> 261*	105 <b>Jl</b> 262*	106 <b>Rf</b> ----	107 <b>Bh</b> ----	108 <b>Hn</b> ----	109 <b>Mt</b> ----									

Massa atômica relativa, A incerteza no último dígito é  $\pm 1$ , exceto quando indicado entre parênteses. Os valores com \* referem-se ao isótopo mais estável.



57 <b>La</b> 138,91	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,2(3)	61 <b>Pm</b> 146,92*	62 <b>Sm</b> 150,4(3)	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,3(3)	65 <b>Tb</b> 158,93	66 <b>Dy</b> 162,5(3)	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,3(3)	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,0(3)	71 <b>Lu</b> 174,97
89 <b>Ac</b> 227,03*	90 <b>Th</b> 232,04*	91 <b>Pa</b> 231,04*	92 <b>U</b> 238,03*	93 <b>Np</b> 237,05*	94 <b>Pu</b> 239,05*	95 <b>Am</b> 241,06*	96 <b>Cm</b> 244,06*	97 <b>Bk</b> 249,08*	98 <b>Cf</b> 252,08*	99 <b>Es</b> 252,08*	100 <b>Fm</b> 257,10*	101 <b>Md</b> 258,10*	102 <b>No</b> 259,10*	103 <b>Lr</b> 262,11*