

Código:

CADERNO DE QUESTÕES

PROVA DE CONHECIMENTO EM QUÍMICA PARA INGRESSO
NA PÓS-GRADUAÇÃO DO DQ/UFMG - 1º SEMESTRE DE 2016

14 DE DEZEMBRO DE 2015

INSTRUÇÕES

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

CANDIDATOS AO MESTRADO

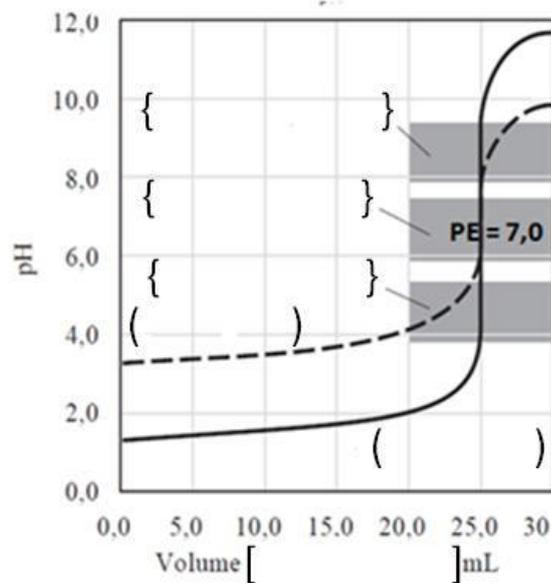
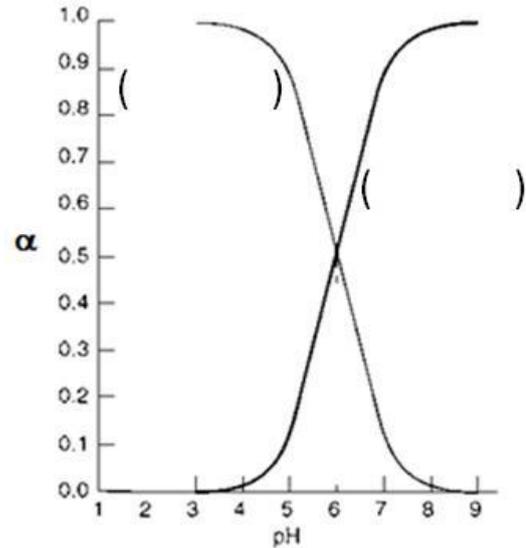
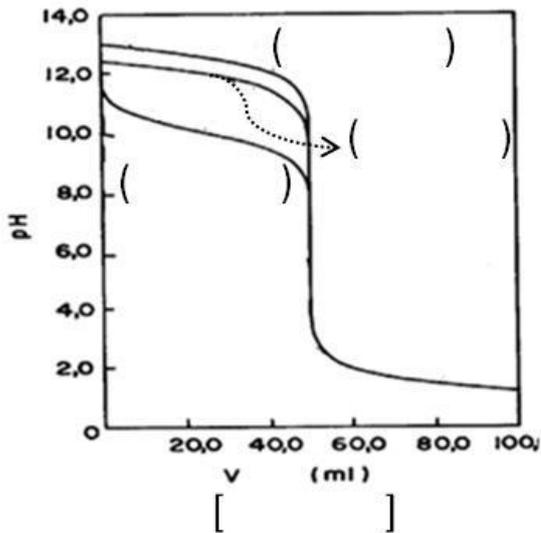
- Escolha apenas **DUAS** (02) questões de cada área para resolver. Portanto, serão **OITO** (08) QUESTÕES respondidas no total. As **questões** escolhidas serão resolvidas em sua **própria folha** no caderno de respostas.
- **ATENÇÃO:** Se você responder **TRÊS** (03) questões de uma mesma área, serão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

Abaixo estão representadas curvas de titulação e curvas de fração molar (α). Coloque nos parênteses "(.....)" indicado o composto mais provável que foi titulado; nos colchetes "[.....]" o titulante utilizado e nas chaves "{.....}" o indicador.



<p>(a) NaCH_3COO, $K_a = 1,0 \times 10^{-10}$ (b) $\text{HCl } 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ (c) A^-, $K_b = 1,0 \times 10^{-8}$ (d) NaOH (e) $\text{HCl } 0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ (f) HA, $\text{p}K_a = 6,0$ (g) MOH, $K_b = 1,0 \times 10^{-2}$</p>	<p>[h] NaOH [i] HCl</p>	<p>{j} azul de bromotimol, $\text{p}K_a = 7,1$ {k} verde de bromocresol, $K_a = 2 \times 10^{-5}$ {l} fenolftaleína, $K_a = 5,01 \times 10^{-10}$</p>
<p>Atenção: NaCH_3COO, NaOH e MOH tem a mesma concentração analítica.</p>		

QUESTÃO 1B.

Considere uma solução aquosa contendo $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de Tl^+ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , os quais se deseja separar por meio de precipitação seletiva *via* adição de sulfeto de sódio.

- a) Qual dos cátions irá precipitar primeiramente? Explique apresentando cálculos que comprovem sua resposta.
- b) É possível precipitar estas espécies de forma seletiva? 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:

$$K_{ps} \text{ Tl}_2\text{S} = 6,0 \times 10^{-22}$$

$$K_{ps} \text{ ZnS} = 3,0 \times 10^{-23}$$

QUESTÃO 1C.

O teor de ferro total em uma amostra de minério foi determinado por volumetria redox.

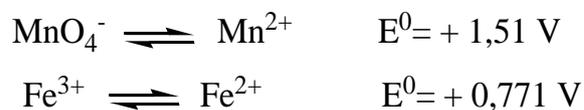
A amostra foi preparada de acordo com o procedimento abaixo:

- i. Pesou-se 12,00 g de minério;
- ii. Adicionou-se uma alíquota de ácido clorídrico;
- iii. Aqueceu-se até completa solubilização;
- iv. Aferiu-se o volume para 1,00 L.

Em seguida, 5,00 mL da solução de minério foi reduzida a Fe(II), acidificada com ácido sulfúrico e titulada com 5,80 mL de solução 0,0200 mol L⁻¹ de permanganato de potássio.

- a) Escreva as semi-reações de oxidação e redução e a equação global do processo de titulação.
- b) Determine o teor total de ferro no minério em %m/m.
- c) Explique porque o teor de ferro determinado nessa titulação é ferro total.

Dados:



FÓRMULAS E DADOS GERAIS

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

QUESTÃO 2A.

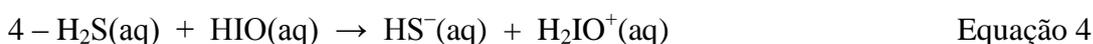
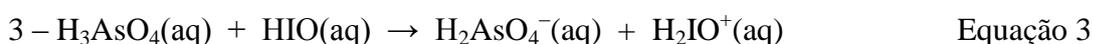
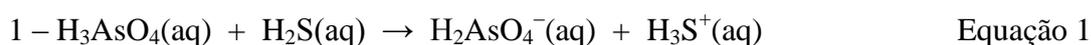
O íon hexacianoferrato(II) tem uma banda de absorção em 310,5 nm, referente à transição *d-d*. A energia de emparelhamento, *P*, para o íon ferro é 177,6 kJ mol⁻¹.

- a) **Calcule** o valor de $10Dq$ (kJ mol⁻¹) para esse complexo.
- b) Considerando as informações apresentadas, o íon complexo é um composto de spin baixo ou spin alto? **Justifique** a sua resposta.
- c) **Desenhe** o diagrama de energia para o complexo segundo a Teoria de Campo Cristalino (TCC) e **calcule** a energia de estabilização do campo cristalino (EECC), em kJ mol⁻¹, envolvida na formação do complexo.

QUESTÃO 2B.

Faça o que se pede em cada item abaixo.

a) Considere as equações abaixo que envolvem as espécies: H_3AsO_4 , H_2S , HClO_4 e HIO . **Coloque** as espécies citadas em ordem crescente de força.



b) Considere a seguinte equação: $\text{AsF}_3(\text{g}) + \text{SbF}_5(\text{g}) \rightarrow [\text{AsF}_2]^+[\text{SbF}_6]^- (\text{s})$.

b.1) **Classifique** as espécies AsF_3 e SbF_5 como ácido ou base.

SbF_5 () Ácido () Base

AsF_3 () Ácido () Base

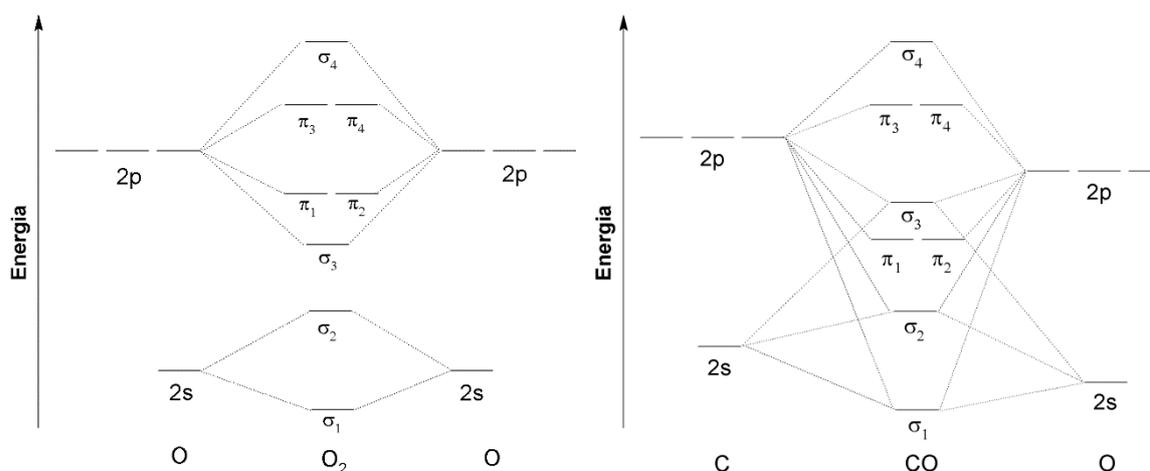
b.2) **Justifique** a classificação apresentada no item anterior para a espécie SbF_5 .

c) O fluoreto de alumínio é insolúvel em ácido fluorídrico líquido, mas se dissolve neste solvente quando fluoreto de sódio está presente no meio. Quando fluoreto de boro é adicionado à solução formada, o fluoreto de alumínio precipita da solução. **Justifique** as observações experimentais apresentadas levando em consideração a classificação de Pearson para ácidos e bases.

QUESTÃO 2C.

Faça o que se pede em cada item abaixo.

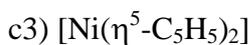
a) Considere os diagramas simplificados da Teoria do Orbital Molecular para as moléculas de O₂ e CO, apresentados abaixo. Explique por que o CO é um ligante de campo mais forte que o O₂.



b) Justifique os valores observados para as frequências de estiramento, da ligação C-O, nos complexos listados no quadro abaixo (Referência CO livre 2147 cm⁻¹).

Complexo	$\nu_{\text{máx.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
[Ni(CO) ₄]	2060
[Co(CO) ₄] ⁻	1890
[Fe(CO) ₄] ²⁻	1790

c) Faça a contagem de elétrons para cada um dos seguintes compostos de coordenação.



Formulário:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

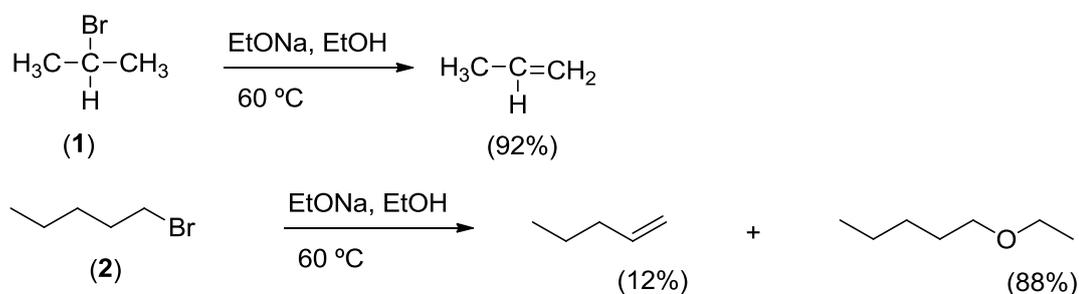
$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$1 \text{ nm corresponde a } 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

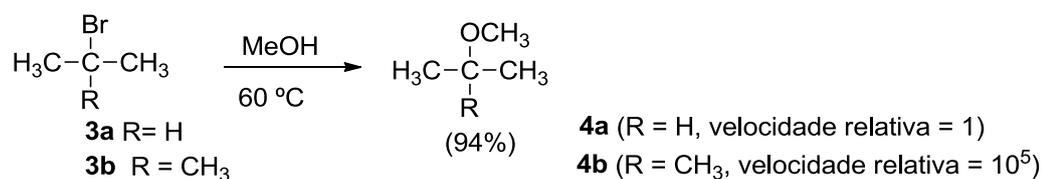
QUESTÃO 3A.

A seguir são ilustradas as equações de algumas reações de substituição e de eliminação. Responda as questões propostas a seguir.

a) Explique por que o composto (1) ao reagir com EtONa fornece 92% do produto de eliminação, enquanto o composto (2), nas mesmas condições, fornece o éter como produto principal. Represente o mecanismo para essa reação, mostrando como os alquenos e o éter são formados.

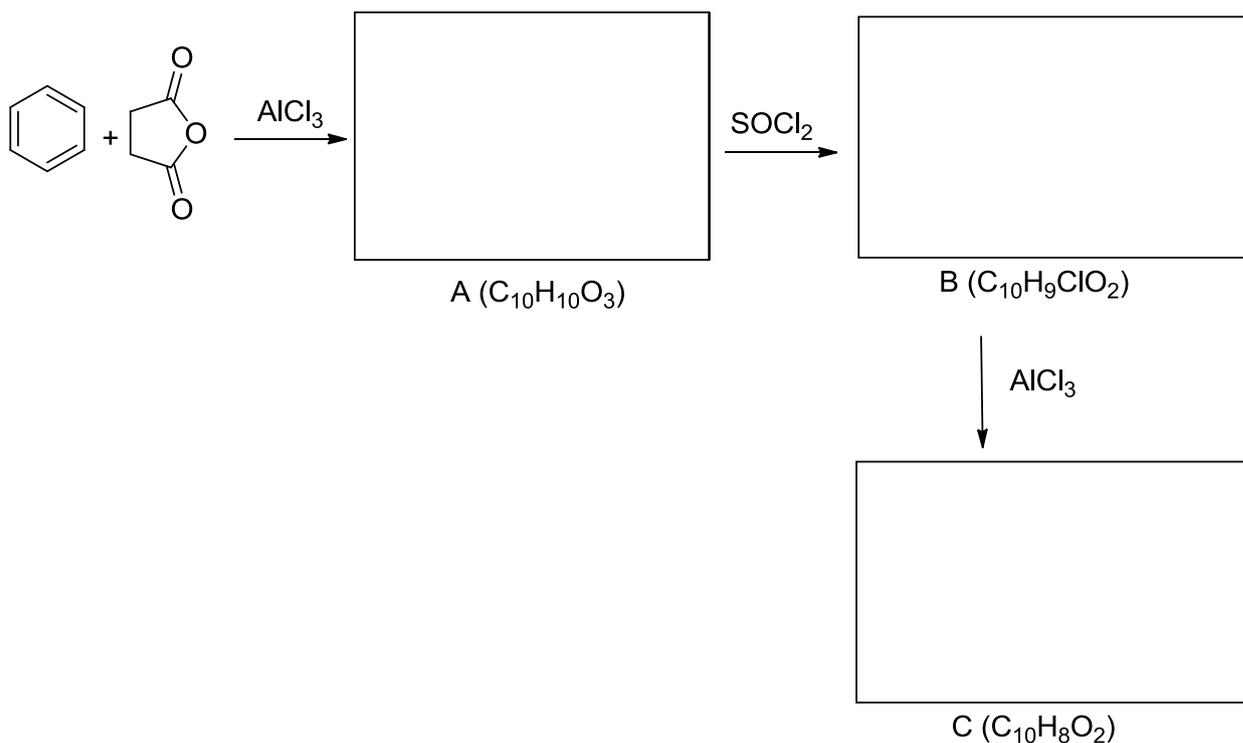


b) A reação do composto **3** (R = H ou Me) com metanol, sob aquecimento, representada abaixo, fornece apenas o produto de substituição nucleofílica. Explique por que a conversão de **3a** em **4a** ocorre muito mais lentamente que a conversão de **3b** em **4b**.



QUESTÃO 3B.

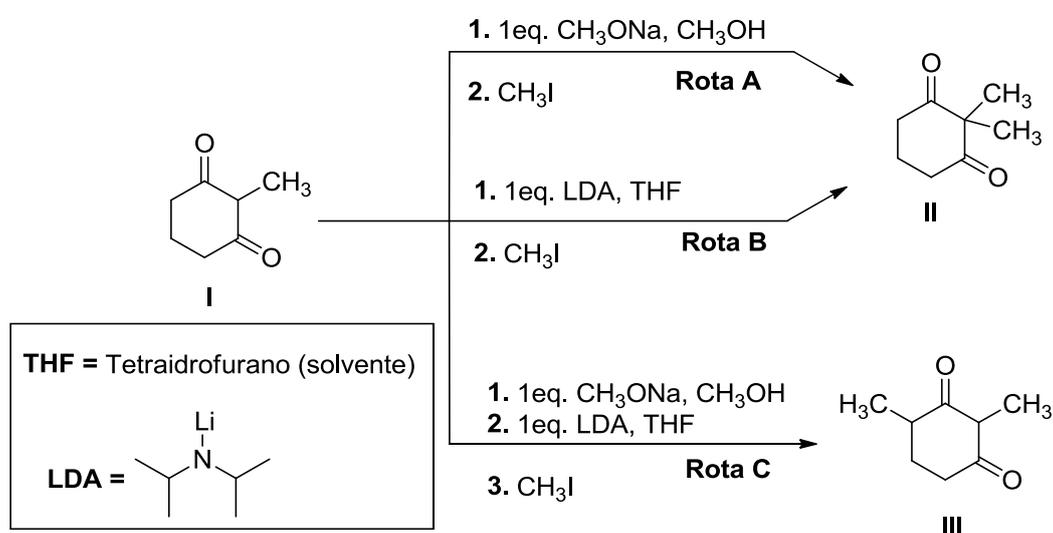
A reação do benzeno com anidrido succínico fornece o composto **A**. Este ao ser tratado com SOCl_2 produz **B**, que finalmente é convertido em **C** por meio da reação com AlCl_3 , conforme ilustrado no esquema a seguir.



- a) Complete o esquema com as fórmulas estruturais de A, B e C.
- b) Represente todas as etapas para o mecanismo da formação do composto A a partir de benzeno e de anidrido succínico.

QUESTÃO 3C.

Quando o composto I é tratado com 1,0 equivalente de metóxido de sódio em metanol, seguido da adição de 1,0 equivalente de iodometano, fornece o produto II. Quando o mesmo composto I é tratado com 1,0 eq. de LDA, em tetraidrofurano (THF), seguido da adição de 1,0 eq. de CH_3I , também fornece o mesmo produto II. No entanto, quando o composto I é tratado com 1,0 eq. de CH_3ONa em metanol, seguido do tratamento com 1,0 eq. de LDA em THF e posterior reação com 1,0 eq. de CH_3I , forma-se o produto III.



a) Explique por que quando o composto I reage nas condições A ou B, ele se transforma no mesmo produto II.

b) Explique por que quando o composto I é submetido às condições da rota C, ele dá origem ao composto III e não ao composto II.

QUESTÃO 4A.

A Capacidade Calorífica específica do nitrogênio em condições acima da temperatura ambiente é dada por:

$$C_p = 28,90 - 1,57 \times 10^{-3}T - 8,08 \times 10^{-6}T^2 \quad \left(J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right)$$

- a) Obtenha a expressão que descreve a entalpia em função da temperatura, $H(T)$. Use a entalpia na temperatura ambiente, $H_{(298)}$, como o nível de referência.

- b) Obtenha a expressão que descreve a entropia em função da temperatura, $S(T)$, usando a entropia em temperatura ambiente, $S_{(298)}$, como referência.

- c) Calcule ΔH e ΔS quando nitrogênio é aquecido da temperatura ambiente até 698 K.

QUESTÃO 4B.

Considere o gás hélio a 350 K e apresentando $0,75 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de volume específico. Determine a mudança na pressão quando este gás é submetido a um aumento de:

- a) 1% na temperatura em condições de volume específico constante.
- b) 1% no volume específico em temperatura constante.
- c) 1% em ambos, temperatura e volume específico.

QUESTÃO 4C.

Calcule a variação na temperatura de ebulição da água em função da variação na pressão atmosférica (dT/dP). Para isso assuma que o vapor de água se comporta idealmente a 100 °C. Considere que a densidade da água líquida a 100 °C é 0,95835 g mL⁻¹ e a entalpia de vaporização da água $\Delta H_{vap} = 40,625$ kJ mol⁻¹.

Formulário

$$R = 0,082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,98717 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2,0769 \text{ kPa m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

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

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

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

$$dU = \delta Q + \delta W \quad H = U + pV \quad dQ_{\text{rev}} = C_p dT$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

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

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p \quad \kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T \quad dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$$

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

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

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

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

Se f for função de x e y , então:

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

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

Regra da fase de Gibbs: $F = C - P + 2$ (F = graus de liberdade, C número mínimo de componentes, P número de fases)

Classificação Periódica dos Elementos Químicos

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

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