

19ª PROCESSO DE SELEÇÃO DE CANDIDATOS AO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

AVALIAÇÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

Questão 1: Na reação do íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ com o ligante CN^- é formado o íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. O íon complexo formado na reação apresenta o mesmo comportamento magnético do íon complexo reagente? Justifique sua resposta considerando a TCC (Teoria do Campo Cristalino) e descreva a quantidade de elétrons presentes nos orbitais e_g e t_2g para os íons complexos envolvidos na reação. (10 pontos)

Série espectroquímica:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{uréia}, \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{py},$
 $\text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy}, \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$

Resposta:

Não apresentam o mesmo comportamento magnético.

O íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ é paramagnético e apresenta elétrons desemparelhados. Já o íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ é diamagnético pois, não apresenta elétrons desemparelhados.

O íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ apresentam baixo valor de $10Dq$ pois, o Cl^- é um ligante de campo fraco e, portanto, trata-se de uma espécie de spin alto com a configuração eletrônica $t_2g^4e_g^2$ e, portanto, possui 4 elétrons desemparelhados. O íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ apresenta alto valor de $10Dq$ pois, o CN^- é um ligante de campo forte e, portanto, trata-se de uma espécie de spin baixo com a configuração eletrônica $t_2g^6e_g^0$ e, portanto, não possui elétrons desemparelhados

Questão 2: Um técnico bastante confuso sintetizou três complexos de Cobalto - $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Ele esqueceu de rotular os frascos. Considerando que os frascos apresentam sólidos com colorações amarelo, alaranjado e verde, pode-se atribuir quais rótulos aos frascos, com base na Teoria do Campo Cristalino (TCC)? Indique a cor escolhida para cada íon complexo e explique seu raciocínio. (15 pontos)

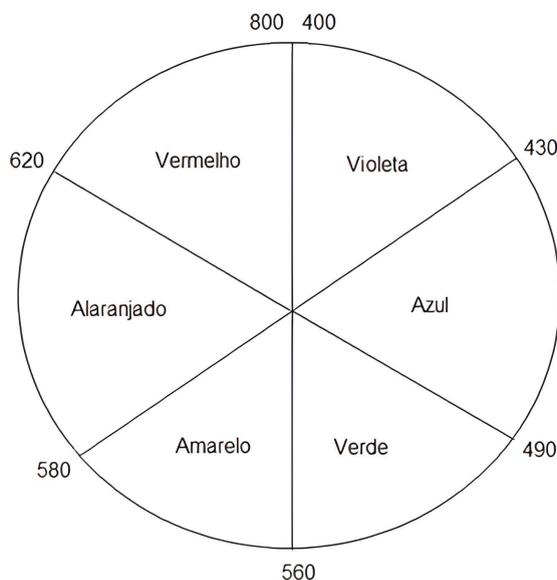


Figura 1: Disco de Newton (comprimento de onda em nm).

Série espectroquímica:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{uréia}, \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{py},$
 $\text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy}, \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^- < \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$

Resposta:

Amarelo - $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

Alaranjado - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Verde - $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Os complexos sintetizados se diferem apenas com relação ao ligante.

Deste modo, segundo a série espectroquímica o complexo que apresenta menor valor de $10Dq$ associado será aquele com ligante de campo mais fraco. Portanto, os valores de $10Dq$ para os íons complexos seguem a seguinte ordem: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{CoF}_6]^{3-}$.

Segundo a TCC, quanto maior o valor do $10Dq$, menor será o comprimento de onda corresponde ao máximo de absorção do complexo no UV-VIS.

Considerando que, o complexo sintetizado irá apresentar máximo de absorção no UV-VIS corresponde a sua cor complementar. Temos a analogia abaixo:

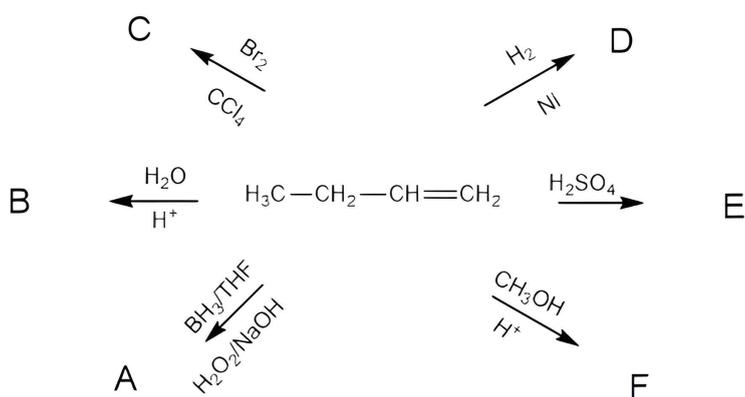
Cor do íon complexo - Cor complementar - Comprimento de onda

Amarelo – violeta – comprimento de onda equivalente a 400-430nm – maior 10Dq - $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

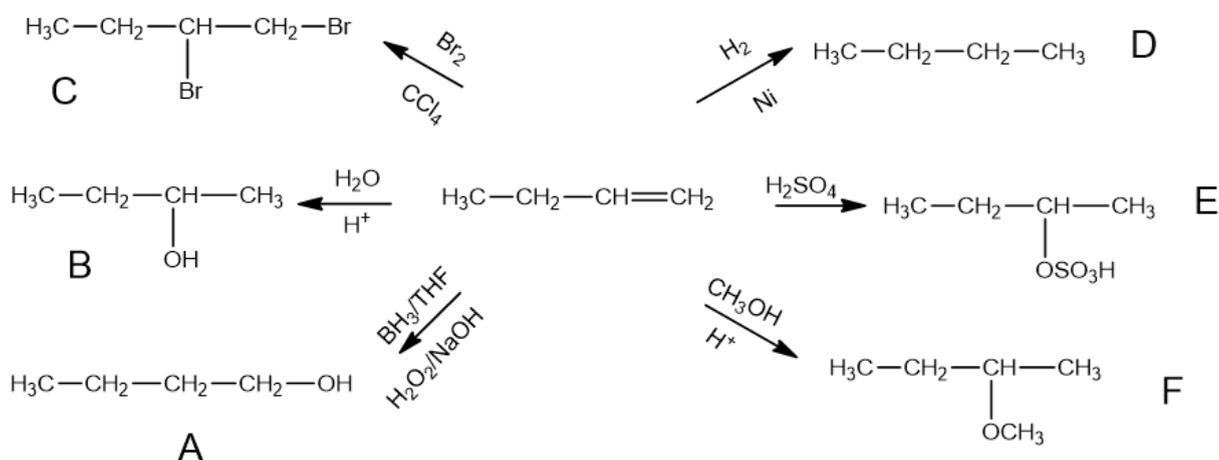
Verde – vermelho – comprimento de onda equivalente a 620-800nm – menor 10Dq - $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Alaranjado será o complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

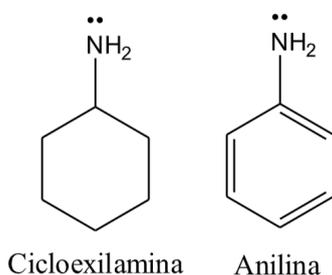
Questão 3: Utilizando as informações fornecidas abaixo, forneça as estruturas dos compostos principais A, B, C, D, E e F. (15 pontos)



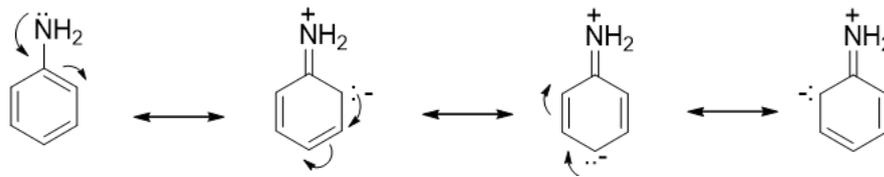
Resposta:



Questão 4: Explique: a anilina é uma base mais fraca do que a cicloexilamina? (10 pontos)

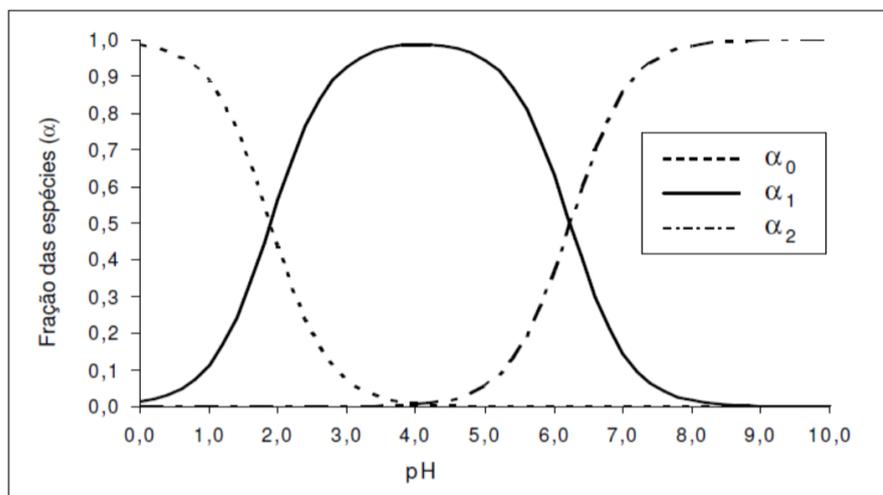


A anilina é uma base mais fraca do que a cicloexilamina. A diminuição de basicidade é explicada por ressonância. Para a anilina, os seguintes contribuintes são importantes:



Essas estruturas de ressonância deslocalizam o par de elétrons não-compartilhado do nitrogênio sobre as posições orto e para do anel. Esta deslocalização do par de elétrons faz com que haja menos disponibilidade para reagir com um íon H^+ .

Questão 5: A figura representa a composição fracionária das espécies de um ácido diprótico em função do pH. (12 pontos)



Para quais dos ácidos a seguir o diagrama de espécies acima é verdadeiro? Explique sucintamente seu raciocínio.

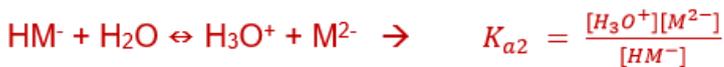
a) Ácido carbônico
 $Ka_1 = 4,45 \times 10^{-7}$
 $Ka_2 = 4,69 \times 10^{-11}$

b) Ácido maleico
 $Ka_1 = 1,3 \times 10^{-2}$
 $Ka_2 = 5,9 \times 10^{-7}$

c) Ácido oxálico
 $Ka_1 = 5,60 \times 10^{-2}$
 $Ka_2 = 5,42 \times 10^{-5}$

d) Ácido sulfídrico
 $Ka_1 = 9,6 \times 10^{-8}$
 $Ka_2 = 1,3 \times 10^{-14}$

Para o ácido maleico (H₂M):



Quando $[\text{H}_2\text{M}] = [\text{HM}^-]$, ou seja, $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$, $K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $pK_{a1} = \text{pH}$

Assim, em $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$, $\text{pH} = -\log 1,3 \times 10^{-2} = 1,89$

Quando $[\text{HM}^-] = [\text{M}^{2-}]$, ou seja, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, $K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $pK_{a2} = \text{pH}$

Assim, em $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, $\text{pH} = -\log 5,9 \times 10^{-7} = 6,23$

Questão 6: As “pedras nos rins” são pequenos cristais que se formam usualmente a partir dos sais minerais da urina. Os oxalatos minerais são constituintes comuns dessas “pedras”.

I - Qual é a solubilidade molar do oxalato de cálcio em água, se pK_{ps} é igual a 8,80? (5 pontos)

- a) $1,58 \times 10^{-9}$ mol/L
- b) $3,90 \times 10^{-5}$ mol/L
- c) $3,98 \times 10^{-5}$ mol/L
- d) $1,52 \times 10^{-9}$ mol/L
- e) $5,23 \times 10^{-5}$ mol/L
- f) $4,59 \times 10^{-5}$ mol/L

Se $pK_{ps} = 8,8$, $K_{ps} = 10^{-8,8}$, então $K_{ps} = 1,584 \times 10^{-9}$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$\text{solubilidade molar} = S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,58 \times 10^{-9}} = 3,98 \times 10^{-5}$$

II - Se a concentração de íons Mg^{2+} dos fluidos liberados pelos rins é 0,010 mol/L e a concentração do íon oxalato é 0,010 mol/L, o oxalato de magnésio ($K_{ps} = 1 \times 10^{-4}$) irá precipitar? Explique sucintamente. (8 pontos)

$$\text{Se produto iônico} \rightarrow PI = [\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,01 \times 0,01 = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{e constante de produto de solubilidade} \rightarrow K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-4}$$

$PI = K_{ps} \rightarrow$ a solução é saturada, mas sem corpo de fundo, ou seja, não há precipitação.

Questão 7: Considere as afirmativas abaixo: (15 pontos)

I- Para qualquer processo cíclico em um sistema fechado, o estado inicial do universo é o mesmo que o estado final do universo.

FALSO. Se o processo for irreversível, em acordo com a segunda Lei da Termodinâmica haverá um aumento de entropia do universo. Então, mesmo que o sistema tenha retornado ao seu estado inicial após o processo cíclico (pela própria definição de processo cíclico), o mesmo não terá ocorrido com as vizinhanças que estarão em um estado com entropia maior. Portanto, o estado final do universo também não será igual ao seu estado inicial.

II- Um gás ideal sofrendo um processo de expansão a pressão constante tem sua energia interna aumentada.

VERDADEIRO. Para um gás ideal $T = PV/nR$ e, a P e n constantes, $dT = (P/nR)dV$. Como $dU = CvdT$, tem-se $dU = (CvP/nR)dV$. Portanto, para um processo de expansão ($dV > 0$) tem-se $dT > 0$ e conseqüentemente $dU > 0$, ou seja, a energia interna do gás ideal aumenta.

III- Para 2,0 mol de um gás ideal expandindo-se isotermicamente a 300 K, de 500 cm³ para 1500 cm³, em um processo reversível, tem-se $w = -5,2$ kJ.

FALSO. Como o processo é reversível, $dw = -PdV$. Sendo $P = nRT/V$, tem-se $dw = -(nRT/V)dV$. Integrando entre os estados 1 e 2: $w = -nRT\ln(V_2/V_1)$. Logo, $w = -(5,00 \text{ mol})(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K})\ln(1500\text{cm}^3/500\text{cm}^3) = -13,7 \text{ kJ}$.

IV- A entropia molar de 20 g de H₂O(l) a 300 K e 1 bar é o dobro da entropia molar de 10 g de H₂O(l) a 300 K e 1 bar.

FALSO. A entropia molar é uma propriedade termodinâmica intensiva que, para uma dada substância, depende apenas de T e P . Portanto, a entropia molar de 20 g de H₂O(l) a 300 K e 1 bar é igual à entropia molar de 10 g de H₂O(l) a 300 K e 1 bar.

V- A variação de entropia quando 1 mol de N₂(g) vai irreversivelmente de 25°C e 10 L para 25°C e 20L é igual à variação de entropia quando 1 mol de N₂(g) vai reversivelmente de 25°C e 10 L para 25°C e 20L.

VERDADEIRA. Desde que a entropia é uma função de estado, a variação de entropia em um sistema depende apenas dos estados inicial e final, independente do processo que liga os dois estados, seja ele reversível ou irreversível.

VI- Um gás ideal sofrendo um processo de expansão adiabática reversível tem sua entropia mantida constante.

VERDADEIRA. Para um sistema sofrendo um processo reversível, $\Delta S = dq_{rev}/T$. Sendo o processo adiabático, $dq_{rev} = 0$. Logo, $\Delta S = 0$ e a entropia do sistema permanece constante.

São incorretas as afirmativas:

- a) I e IV
 - b) II e VI
 - c) III e V
 - d) I, III e IV
 - e) II, IV e V
 - f) I, II e VI
 - g) I, II, V e VI
-

Questão 8: A constante de velocidade de uma reação aumenta de três vezes quando a temperatura aumenta de 100 para 300 K. A energia de ativação dessa reação é: (10 pontos)

- a) 5,30 kJ/mol
- b) 3,22 kJ/mol
- c) 0,18 kJ/mol
- d) 6,54 kJ/mol
- e) 1,37 kJ/mol
- f) 8,80 kJ/mol
- g) 10,1 kJ/mol

A partir da equação de Arrhenius tem-se:

$k_1 = A \cdot e^{-(E_a/RT_1)}$ e $k_2 = A \cdot e^{-(E_a/RT_2)}$ em que k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da reação a

$T_1 = 100$ K e $T_2 = 300$ K, respectivamente. Dividindo k_2 por k_1 obtemos:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Sendo $k_2 = 3k_1$ (pois a constante de velocidade aumenta três vezes quando T muda de 100 para 300 K):

$$\ln 3 = -\frac{E_a}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{100 \text{ K}} \right)$$

$$E_a = \frac{-\ln 3 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{\left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{100 \text{ K}} \right)} = 1370 \text{ J mol}^{-1} \approx 1,37 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (alternativa "e")}$$
