CPF/PASSAPORTE:_____ **1**

PROCESSO DE SELEÇÃO E ADMISSÃO AO CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA
PARA O SEMESTRE 2016/02
EDITAL PPGQ Nº 001/2016

Provas de Química Inorgânica e Química Analítica

Instruções:

1) O candidato deverá identificar-se apenas com o número de seu CPF (brasileiros/estrangeiros) ou passaporte (estrangeiros) no local indicado do caderno de questões, bem como nas folhas pautadas. Não poderá haver qualquer outra identificação do candidato, sob pena de sua desclassificação.

2) As questões discursivas deverão ser respondidas exclusivamente nas folhas pautadas, sob pena de não serem corrigidas.

3) É permitido o uso de calculadora científica não gráfica.

4) O candidato deverá inserir, no quadro abaixo de cada questão de proposições múltiplas, o valor relativo à somatória das alternativas consideradas corretas, utilizando caneta esferográfica de tinta azul ou preta.

5) As questões de proposições múltiplas conterão, no máximo, 7 (sete) proposições, identificadas pelos números 01, 02, 04, 08, 16, 32 e 64, das quais pelo menos uma deverá estar correta com relação ao enunciado da questão. A resposta correta será a soma dos números correspondentes às proposições corretas, a qual resultará em um número inteiro, compreendido entre 01 e 99, incluindo esses valores. **Caso o candidato assinale uma proposição incorreta, será atribuída nota zero na referida questão. Caso o candidato assinale um número menor de proposições corretas, haverá pontuação parcial na referida questão.**

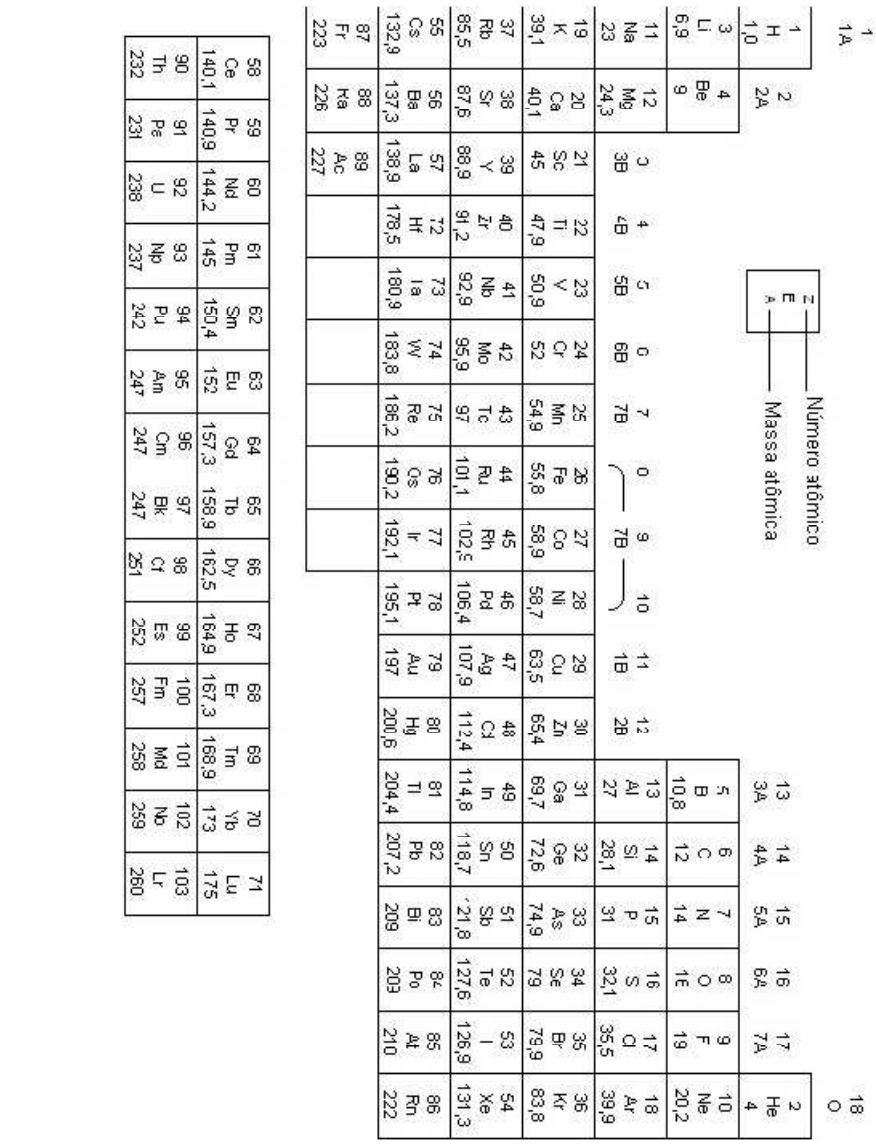
6) Todas as questões, discursivas ou de proposições múltiplas, terão o mesmo valor. Em caso de anulação de alguma questão, a pontuação correspondente será distribuída igualmente entre as demais questões.

7) O candidato poderá destacar e levar consigo a última folha do caderno de questões, denominada rascunho. Não é permitida a remoção de qualquer outra folha do caderno de questões sob pena de desclassificação.

8) Todas as questões deverão ser respondidas com caneta esferográfica preta ou azul.

9) O período de realização das provas é de 4 horas. O candidato deverá devolver o caderno de questões ao término da prova.

CPF/PASSAPORTE:_____ **2**



1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 O
1 H 1,0	2 2A																2 He 4
3 Li 6,9	4 Be 9											5 B 10,8	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2
11 Na 23	12 Mg 24,3	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 7B	10	11 1B	12 2B	13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc 97	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,1	78 Pt 195,1	79 Au 197	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209	84 Po 203	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227															

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175	
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260	

CPF/PASSAPORTE:_____ **3**

QUÍMICA INORGÂNICA

1) A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) foi desenvolvida por Charles Coulson em 1938 sendo então aplicada no estudo da molécula de dihidrogênio.

a) Considerando os princípios desta teoria, explique a razão da inexistência da molécula He_2 enquanto a espécie eletricamente carregada He_2^+ é passível de detecção via espectrometria de massas.
b) Discuta os valores de energia e comprimento de ligação para as moléculas descritas no item anterior.

2) Compostos de coordenação são, sob uma ótica simples, moléculas constituídas por um ou mais ácidos de Lewis ligados a uma ou mais bases de Lewis. Quando estes ácidos de Lewis são metais de transição estes compostos são conhecidos como complexos metálicos.
Considere *en* = etilenodiamina.
A respeito deste tema, forneça o somatório das proposições corretas.

(1) Os compostos $[Cu(en)_2]^{2+}$ e $[Ag(NH_3)_2]^+$ não possuem o mesmo número de coordenação.

(2) Paramagnetismo é uma propriedade física que certos compostos de coordenação podem apresentar quando são susceptíveis a campos magnéticos externos. São exemplos de compostos paramagnéticos o $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ e o $[Co(CN)_6]^{2+}$.

(4) A isomeria de ligação poderá estar presente em compostos com fórmula molecular $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ sendo que, apesar da mesma composição química, estes isômeros absorverão radiação eletromagnética na região do visível em regiões distintas.

(8) O complexo pentaaminoaquocobalto(3+) possui elementos de simetria tais como *E*, *i*, C_4 e σ_v.

(16) O efeito quelato presente em compostos de coordenação pode gerar estabilidade adicional a estes, uma vez que nestes casos ocorre um aumento da entropia do sistema em estudo.

(32) O fenômeno de isomeria ótica não está presente em complexos tais como o trisacetilacetonatoferro(3+) e o *cis*-diclorobis(etilenodiamino)cobalto(3+).

CPF/PASSAPORTE:_____ **4**

3) O complexo $[Pt(Cl)_4]^{2-}$ é diamagnético enquanto o $[NiCl_4]^{2-}$ possui 02 (dois) elétrons desemparelhados. De maneira similar, o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ não possui elétrons desemparelhados enquanto o $[CoF_6]^{3-}$ possui 04 (quatro) elétrons desemparelhados.

a) Explique estas observações experimentais utilizando a Teoria da Ligação de Valência (TLV).
b) Explique estas mesmas evidências via Teoria do Campo Cristalino (TCC).
c) Considerando ainda a TCC, quantas transições eletrônicas seriam esperadas no espectro eletrônico de cada composto?

4) Ácidos e bases constituem classes proeminentes de compostos químicos que, por sua vez, são responsáveis por uma ampla gama de reações. Sendo assim, ao longo da história e evolução da química, diversos conceitos e definições sobre acidez e basicidade de compostos foram elaborados. Considerando os conceitos de ácidos e bases segundo Arrhenius, Brønstead-Lowry, Lewis e Pearson, forneça o somatório das proposições corretas.

(1) Na reação $NH_4^+ + S^{2-} \rightarrow NH_3 + HS^-$, o íon S^{2-} é a base conjugada do HS^-, segundo os conceitos ácido-base de Brønsted-Lowry.

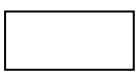
(2) Todos os ácidos de Brønsted são ácidos de Lewis.

(4) O ânion poliatômico SCN^- contém átomos com durezas diferentes, sendo o átomo de enxofre mais duro que o átomo de nitrogênio.

(8) Uma das limitações dos conceitos ácido-base de Arrhenius era que seus estudos se limitavam ao meio aquoso.

(16) Os conceitos ácidos-base de Pearson podem ser utilizados, de uma forma simples, para prever a espontaneidade de reações químicas. Desta forma, segundo Pearson, a reação $HgF_2 + BeI_2 \rightarrow BeF_2 + HgI_2$ é espontânea.

(32) Os conceitos de acidez e basicidade de Lewis não são eficazes para dar suporte teórico na reação de formação de íons hidrogenocarbonato quando moléculas de dióxido de carbono reagem na presença de íons hidróxido com a concomitante formação de água.



CPF/PASSAPORTE:_____ **5**

QUÍMICA ANALÍTICA

1) Deseja-se preparar 250,0 mL de um tampão fosfato com pH igual a 7,35. As seguintes substâncias estão disponíveis: fosfato de sódio, monohidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio sólidos e solução de ácido fosfórico (% m/m = 85,5, densidade da solução = 1,69 g/mL). A concentração total de espécies contendo fósforo no tampão deve ser 0,500 M. Dados: pKa's do ácido fosfórico: pKa_1 = 2,148, pKa_2 = 7,198 e pKa_3 = 12,375. Para um sistema triprótico genérico H_3B, onde B^{3-} é uma base genérica, são válidas as seguintes relações:

$pH = pKa_1 + \log([H_2B^-]/[H_3B])$
$pH = pKa_2 + \log([HB^{2-}]/[H_2B^-])$
$pH = pKa_3 + \log([B^{3-}]/[HB^{2-}])$

Calcule a massa e/ou volume da(s) substância(s) que deve(m) ser usada(s) para preparação do tampão.

2) Considere a titulação de 25,00 mL de NaOH 0,0976 mol L^{-1} com HNO_3 0,1220 mol L^{-1}. Calcule o volume de equivalência (V_e) e determine o pH nos seguintes volumes de titulante adicionados:

a) 0,00 V_e
b) 0,80 V_e
c) 1,00 V_e
d) 1,10 V_e

Esboce a curva de titulação obtida, indicando: qual(is) região(ões) é(são) tamponada(s) e a localização do volume de equivalência.

CPF/PASSAPORTE:_____ **6**

3) Os métodos analíticos mais amplamente utilizados são divididos basicamente em três categorias: métodos de separação, espectrométricos e eletroanalíticos. Acerca dos métodos instrumentais de separação, especificamente os cromatográficos – cromatografia a gás (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), forneça o somatório das proposições corretas.

(1) Nos métodos cromatográficos, a separação ocorre na coluna cromatográfica, que contém uma fase fixa, estacionária, e outra fase móvel, que percola a coluna, arrastando o soluto nela dissolvido em direção ao final da mesma, onde o detector aí localizado deverá ser capaz de fornecer um sinal referente ao eluato.

(2) Os métodos cromatográficos são úteis na separação e identificação de espécies químicas numa amostra, na qual o mecanismo de separação está relacionado com a interação diferencial de cada espécie com as fases estacionária e móvel.

(4) Na cromatografia a gás a fase estacionária é um gás e a fase móvel é um sólido ou líquido de baixa volatilidade e alta viscosidade. Já na cromatografia em fase líquida, a fase estacionária – sólida ou sólida revestida com um fino filme líquido - é mantida fixa na coluna, enquanto a fase móvel é um solvente ou mistura de solventes.

(8) A versatilidade e aplicabilidade das técnicas cromatográficas são amplas de tal maneira que qualquer modalidade – seja cromatografia líquida ou gasosa – torna viável a análise de qualquer composto por qualquer uma das técnicas, não importando massa molar, polaridade nem tamanho da espécie química a ser analisada.

(16) O resultado de uma análise cromatográfica é um espectro, que é uma representação gráfica da intensidade do sinal do detector como uma função do tempo de retenção do soluto no sistema cromatográfico. Se bem delineada, uma separação cromatográfica apresenta um espectro como uma série de picos gaussianos separados na linha de base, em que a área sob o pico é proporcional à massa de soluto injetada no sistema cromatográfico.

(32) Numa separação de uma mistura de ácidos carboxílicos – de alta polaridade - por CLAE, opta-se por escolher uma fase estacionária com polaridade semelhante a dos analitos, ou seja, fase normal com coluna preenchida com SiO_2, e fase móvel com polaridade variável, iniciando com polaridade baixa e terminando com polaridade alta.

(64) Em CG com coluna capilar e revestimento de baixa polaridade, o mecanismo básico de separação está relacionado à diferença de volatilidade dos solutos, eluindo aproximadamente na ordem do mais volátil para o menos volátil. Por outro lado, quando o revestimento da coluna tem polaridade elevada, a previsão da ordem de eluição se torna mais complicada, pois além da volatilidade relativa, devem ser levados em conta efeitos de interação devidos a forças intermoleculares entre solutos e fase estacionária.

CPF/PASSAPORTE:_____ **7**

4) Os métodos espectrométricos compreendem um conjunto de métodos analíticos baseados nas propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética em uma dada região do espectro eletromagnético. Os métodos baseados em absorção de radiação mais amplamente utilizados em química analítica são a espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis (EAM) e a espectrometria de absorção atômica (EAA). Sobre esses dois importantes métodos espectrométricos, considere as proposições abaixo e forneça o somatório das proposições corretas.

(1) Na técnica de EAM, a radiação UV-Vis absorvida pela molécula pode provocar alterações no seu estado energético, que é um somatório dos níveis de energia vibracionais, rotacionais e eletrônicos. Na técnica de EAA, a radiação absorvida pelo átomo afeta sua energia ao nível eletrônico. Por esse motivo, um espectro de absorção atômica é visto como bandas, com grande largura de base, e o espectro de absorção molecular como picos bem estreitos, muitas vezes chamados de linhas.

(2) Na técnica de EAM, a medida de absorção de radiação é feita geralmente em solução, colocada numa cubeta, que pode ser de plástico, vidro ou quartzo. Já na técnica de EAA, átomos livres no estado gasoso precisam ser produzidos, sendo um atomizador requerido, que em geral é uma chama, um forno de grafite ou um tubo de quartzo aquecido.

(4) Tanto na técnica de EAA quanto de EAM, a radiação eletromagnética absorvida é reemitida rapidamente também na forma de energia eletromagnética, que é registrada pelo detector, sendo sua intensidade proporcional à concentração do analito na amostra.

(8) Tanto em EAA quanto em EAM, uma análise quantitativa envolve essencialmente as etapas: a) pesquisa ou determinação experimental do comprimento de onda de absorção máxima; b) verificação da faixa de concentração onde a Lei de Lambert-Beer é válida e determinação dos parâmetros da equação de calibração; c) análise da amostra; d) tratamento estatístico dos dados e e) expressão dos resultados.

(16) A Lei de Lambert-Beer, válida somente para EAM, estabelece que a absorvância (Abs) é diretamente proporcional à absortividade molar (ϵ), ao caminho ótico (b) e a concentração molar (c), ou seja, Abs = ϵbc. Em EAM, o caminho ótico corresponde à largura da cubeta, em cm. Sendo a absorvância adimensional, a unidade para o ϵ é L mol^{-1} cm^{-1}.

(32) A absorvância possui uma propriedade aditiva, ou seja, se mais de uma espécie absorver num mesmo comprimento de onda λ, a absorvância total é dada pelo somatório das absorvâncias de cada espécie absorvente nesse λ. Em EAM, é possível usar dessa propriedade para determinação simultânea de duas ou mais espécies nas quais seus espectros se sobrepõem parcialmente.

Continua na página 8

CPF/PASSAPORTE:_____ **8**

(64) Em EAA, a técnica da atomização em chama é extremamente útil e de fácil manuseio, e, por isso, é a mais utilizada para determinação de metais. Isso se deve a maior sensibilidade da técnica frente à atomização em forno de grafite, pois na chama a atomização é completa e há um maior tempo de residência do analito no caminho ótico.

☐

CPF/PASSAPORTE:_____

RASCUNHO