

Programa de Pós-Graduação em Química – IQ – USP
Exame de Capacidade
2º Semestre de 2013

Prova de Conhecimentos Gerais em Química
Caderno de Questões

Nome do candidato: _____

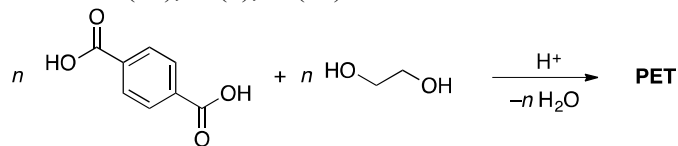
Instruções:

- Escreva seu nome de forma legível no espaço acima.
- É expressamente proibido assinar ou fazer qualquer anotação que permita a identificação do candidato nas demais folhas desta prova.
- Este caderno de questões deverá ser entregue na íntegra ao final da prova.
- Não remova o grampo.

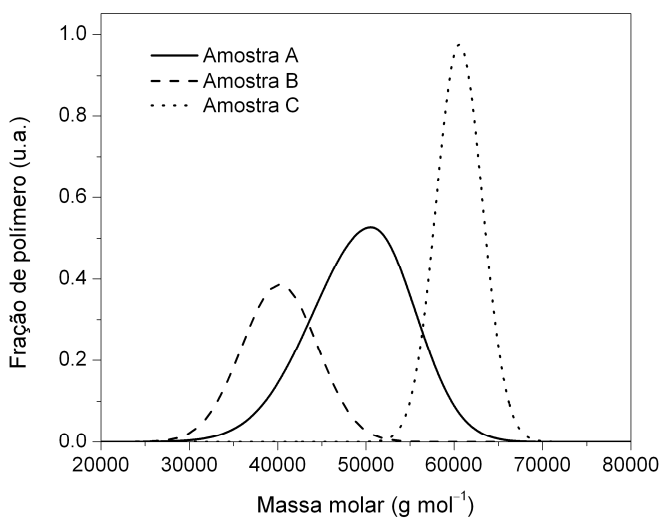
- Responda cada questão na mesma folha de seu enunciado. Se necessário, use o verso da mesma.

Questão 1 (3,0 pontos). O ácido tereftálico é um composto aromático muito importante na síntese de polímeros. Este ácido e o etilenoglicol são usados na reação de esterificação que dá origem ao poli(tereftalato de etileno), conhecido pela sigla PET. Além disso, o ácido tereftálico pode ser usado junto a cátions metálicos na construção de polímeros de coordenação (do inglês: *metal-organic framework*, MOF).

a) Considerando o esquema abaixo, apresente a estrutura do PET e a massa molar da unidade que se repete. Dados: C (12), H (1), O (16).

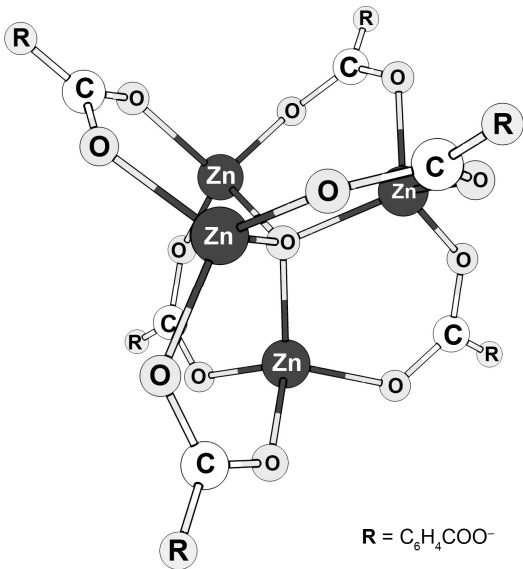


b) O gráfico abaixo apresenta a distribuição de massa molar de três amostras de PET, obtidas variando-se as condições de reação. Qual das amostras é mais homogênea quanto à sua composição molecular e qual o número médio de unidades monoméricas nas cadeias poliméricas desta amostra?

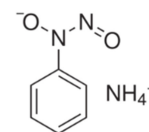


(continuação da questão 1)

c) MOF-5 é um polímero de coordenação de fórmula $[Zn_4O(\text{tereftalato})_3]_n$ formado por *clusters* de Zn_4O ligados a moléculas de ácido tereftálico. Sua preparação é simples e se dá pela reação do ácido com nitrato de zinco em dimetilformamida como solvente. Um fragmento de MOF-5 é apresentado na figura abaixo. Explique como o átomo de oxigênio central faz quatro ligações com os átomos de zinco (apresente as estruturas de Lewis e ligações pertinentes).



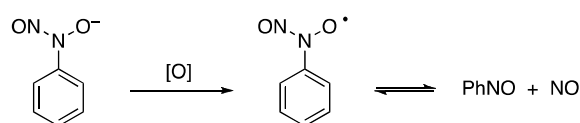
Questão 2 (4,0 pontos). Cupferron é um composto químico com grande afinidade por íons metálicos. Ele pode ser preparado pela reação entre *N*-fenil hidroxilamina (PhNHOH) e nitrito de metila (H₃CNO₂) na presença de amônia e em éter etílico como solvente.



Cupferron

a) Com as informações acima, apresente a(s) reação(ões) química(s) que resulta(m) na formação de cupferron. Não é necessário apresentar o mecanismo e as substâncias devem ser representadas por fórmulas estruturais.

A reação de ozonólise do cupferron resulta na formação de óxido nítrico, conforme o esquema simplificado abaixo.

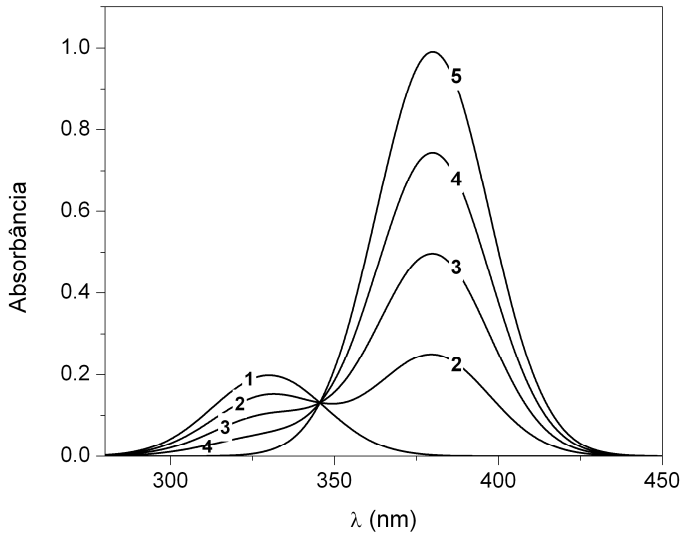


b) Apresente as estruturas de ressonância do ozônio com as eventuais ligações σ e π representadas por traços e com os elétrons n (não ligantes) indicados.

c) Apresente as estruturas de Lewis da forma oxidada de cupferron e dos compostos em equilíbrio. (As ligações σ e π podem ser representadas por traços).

(continuação da questão 2)

d) O cupferron (cup) pode ser utilizado para identificação e quantificação de íons metálicos por espectrofotometria de absorção UV-Vis. O gráfico abaixo mostra a variação da absorção de uma solução contendo cupferron 6 mmol L^{-1} e seu complexo com um cátion metálico de fórmula $\text{M}(\text{cup})_3$, formado com a adição de quantidades crescentes de MCl_3 (números de 1 a 5 no gráfico). Quais os coeficientes de absorvidade molar do $\text{M}(\text{cup})_3$ e do cupferron em seus comprimentos de onda máximos? Justifique. Considere que não são formados outros complexos metálicos.



(continuação da questão 2)

A grande afinidade do cupferron por íons metálicos o torna muito útil como agente quelante para o preparo de amostras *via* extração líquido-líquido. A tabela abaixo mostra a razão de distribuição dos íons Pb^{2+} e Zn^{2+} entre duas fases líquidas (orgânica e aquosa) variando-se o pH da fase aquosa.

RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO, D		
pH	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	0,00	0,00
2	0,43	0,00
3	999	0,00
4	9999	0,00
5	9999	0,18
6	9999	0,33
7	9999	0,82
8	9999	1,50
9	9999	2,57
10	9999	2,57

Definições:

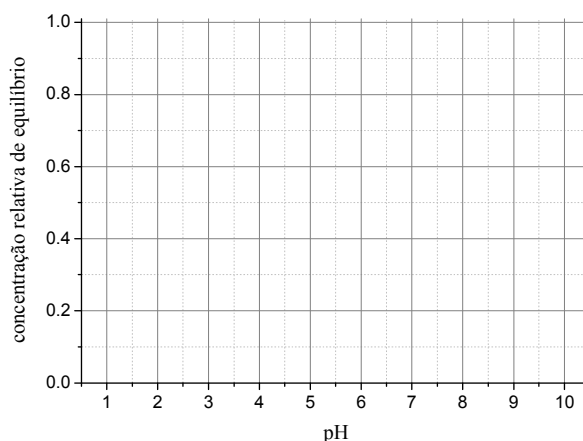
Razão de distribuição: $D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$

Concentração relativa de equilíbrio: $\alpha_{aq} = \frac{n_{aq}}{n_T}$

onde C_{org} e C_{aq} são as concentrações do metal nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, n_{aq} é o número de mols do metal na fase aquosa e n_T o número de mols total do metal.

e) A partir dos dados acima determine a concentração relativa de chumbo e zinco na fase aquosa com o sistema em equilíbrio e indique os valores obtidos no gráfico ao lado. Considere volumes iguais de água e solvente.

f) Determine o pH ótimo da fase aquosa para uma separação de Pb^{2+} e Zn^{2+} através do gráfico ao lado e descreva como você prepararia 50 mL de uma solução tampão para ser utilizada como fase aquosa para separação destes metais, considerando que você possui no laboratório os reagentes listados abaixo.



Ácido acético glacial (100 %), MM = 97,99 g mol⁻¹, d = 1,69 kg/L
 Ácido fosfórico (85 %), MM = 60,05 g mol⁻¹, 1 L = 1,05 kg
 Ácido clorídrico (37 %), MM = 36,5 g mol⁻¹, 1 L = 1,19 kg
 Ácido sulfúrico (95 %), MM = 98,08 g mol⁻¹, 1 L = 1,84 kg
 Dihidrogenofosfato de potássio, MM = 136,09 g mol⁻¹

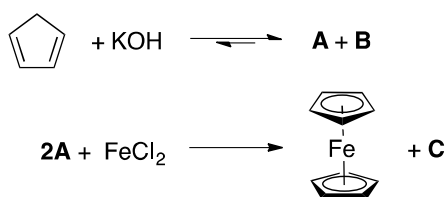
Acetato de sódio, MM = 82,03 g mol⁻¹
 Fosfato de potássio dibásico, MM 174,18 g mol⁻¹
 Cloreto de sódio, MM = 58,44 g mol⁻¹
 Sulfato de sódio, MM = 142,04 g mol⁻¹

Dados: Ácido Acético $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$; Ácido fosfórico $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$.

Questão 3 (3,0 pontos). Muitas propriedades macroscópicas da matéria se relacionam com características microscópicas, como o tipo de ligação química. Iodo (I_2), silício (Si), ferro (Fe) e cloreto de sódio (NaCl) podem ser obtidos no estado sólido. Sólidos podem ser, a princípio: metálicos, iônicos, moleculares e redes covalentes.

a) Descreva que tipo de sólido é formado por cada substância acima, a natureza da interação química que mantém o sólido estruturado e ordene as substâncias em ordem crescente de ponto de fusão.

b) O ferroceno (**Fc**, bis(η^5 -ciclopentadienil)ferro) é um composto organometálico neutro que apresenta um centro de ferro(II). Este composto é um sólido laranja estável, pouco solúvel em água, mas bastante solúvel em diversos solventes orgânicos. Embora o pK_a de carbonos sp^2 e sp^3 típicos esteja entre 40 e 50, o ferroceno pode ser preparado a partir do ciclopentadieno na presença de hidróxido de potássio como base conforme o esquema abaixo. Identifique **A**, **B** e **C**, explique porque não é necessário utilizar uma base muito forte na síntese do ferroceno e indique o tipo de ligação química entre o átomo de Fe^{II} e os ligantes orgânicos. Dado: distribuição eletrônica do ferro, $[Ar] 3d^6 4s^2$.



(responda no verso desta página)

(continuação da questão 3)

c) Ao contrário da maioria dos compostos orgânicos, a oxidação eletroquímica do ferroceno ocorre a baixos potenciais formando uma espécie com maior solubilidade em água, fornecendo um elétron e facilmente isolada como um sal de hexafluorofosfato (PF_6^-). Por exemplo, o potencial padrão desta semi-reação é de +0,64 V contra o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Baseado nessas informações, proponha a semi-reação de oxidação do ferroceno.

d) Com o conhecimento dos dados acima, um aluno se propôs montar a seguinte pilha utilizando como solvente o carbonato de propileno (PC): $\text{Pt}|\text{FcPF}_6(0,001 \text{ mol L}^{-1}), \text{Fc}(\text{PC}, 0,001 \text{ mol L}^{-1})||\text{AgNO}_3(0,010 \text{ mol L}^{-1})|\text{Ag}$. A pilha montada pelo aluno apresentou uma *fem* de 0,399 V (25 °C). Considere que o coeficiente de atividade para todas as espécies é igual a 1. Responda às questões abaixo.

- i) Escreva e balanceie a reação redox da pilha.
- ii) Determine o ΔG° da pilha e a constante de equilíbrio.
- iii) Qual será a *fem* quando a pilha alcançar o equilíbrio? Justifique

Banco de dados: $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$; $\Delta G^\circ = -RT\ln K$; $\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT\ln Q$; $E = E^\circ - (RT/nF)\ln Q$; $F = 96500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$ e $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 1,0091 \text{ V vs. EPH em carbonato de propileno}$.