



Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Concurso para Ingresso no Curso de Doutorado do PPGQ-UFRN 2017.1

Instruções

1. Não identifique sua prova. Coloque seu nome apenas na folha de rosto.
2. Utilize caneta azul ou preta para fazer a prova. **Responda utilizando apenas o espaço indicado.**
3. Escreva de modo legível. Dúvida gerada por grafia ou sinal poderá implicar em redução de pontos.
4. A prova terá duração de 4 (quatro) horas.
5. Não será permitido o uso de celulares, calculadoras programáveis, nem agendas eletrônicas.

1 H 1,0	2 He 4																	18 O					
3 Li 6,9	4 Be 9											13 Al 27	14 Si 28,1	15 P 31	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9						
11 Na 23	12 Mg 24,3	3 B 10,8	4 C 12	5 N 14	6 O 16	7 F 19	8 Ne 20,2											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 209	85 At 210	86 Rn 222						
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227																					

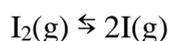
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 152	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173	71 Lu 175
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 247	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

Nome do(a) candidato(a): _____

QUÍMICA DO IODO

O iodo é um elemento químico essencial aos seres humanos e bastante versátil em reações químicas. Por exemplo, o iodo está presente em hormônios que regulam o funcionamento da tireóide, e por isso adiciona-se iodeto de potássio ao sal comum (NaCl) para evitar o surgimento do bócio endêmico, que é uma doença relacionada ao déficit de iodo na dieta. No ramo da Química, o iodo pode ser usado como desinfetante, catalisador, e em formulações farmacêuticas. Abaixo se encontram questões sobre este importante elemento e seus derivados.

Questão 1) A sublimação de iodo molecular (I_2) gera o seguinte equilíbrio em fase gasosa:



Quando 0,15 g de $I_2(s)$ sublima completamente, a mistura gasosa resultante ocupa um recipiente de 20,2 mL a 298 K e 1,0 atm de pressão. Nestas condições, qual a quantidade em mol de átomos de iodo na mistura? Considere todos os gases como ideais. Dados: $M_I = 127 \text{ g mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Questão 2) Geometria molecular é o arranjo tridimensional dos átomos constituintes de uma molécula. Ela determina várias propriedades moleculares como polaridade, cor, magnetismo e reatividade. Forneça a estrutura de Lewis, esboce a geometria molecular, e identifique a hibridização do iodo (átomo central) para os seguintes íons: I_3^- e ICl_2^+ .

Questão 3) O fato de o iodo absorver fótons de energia alta o torna um elemento bastante útil na produção de contrastes químicos em exames de raio-X. Dado que a energia de ligação de elétrons na camada K do iodo é de 33,2 keV, qual o comprimento de onda dos fótons capazes de retirar elétrons desta camada do iodo?

Dados: $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$; velocidade da luz = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$;
constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

Questão 4) Quando amido reage com iodo (na forma de I_3^-) em água forma-se um complexo de cor azul intensa. Essa característica permite o uso do amido como indicador em iodometria e em estudos cinéticos nos quais a formação do complexo indique o término da reação.

A reação $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq}) + 3\text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{I}_3^- (\text{aq})$ em presença de amido gera repentinamente uma cor azul como consequência do consumo completo de um reagente, característica essa de uma “reação relógio”. Determine a lei da velocidade da reação entre íons persulfato e iodeto e também a constante k da reação, sabendo que:

Experimento	Concentração inicial (mol L^{-1})		Velocidade ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I	
1	0,30	0,42	2,28
2	0,44	0,42	3,40
3	0,44	0,24	1,96

Questão 5) Em 1985 *Yamamoto* e colaboradores mostraram alguns resultados sobre uma célula galvânica cujos eletrodos eram zinco metálico e iodeto de zinco. As semi-reações na forma de redução são:



Indique a reação catódica e a reação anódica. Forneça a equação global e o potencial padrão da célula.

Questão 6) A característica mais notável dos complexos de coordenação é que eles podem ser coloridos e/ou paramagnéticos. A teoria do campo cristalino é certamente a mais simples das teorias na descrição da estrutura eletrônica dos complexos, permitindo fazer previsões úteis das suas propriedades. Neste contexto, as propriedades magnéticas dos complexos dependem do tipo e da magnitude do desdobramento do campo cristalino, que pode ser quantificado pelo momento magnético (μ) de um material (dependente do momento angular orbital e de *spin*). Para os compostos de coordenação da primeira série de transição, o momento magnético associado ao *spin* (μ_s) é suficiente para quantificar μ (contribuição orbital desprezível) da seguinte maneira:

$\mu_s = (n(n + 2))^{1/2} \mu_B$, em que n é o número de elétrons desemparelhados e μ_B é uma constante chamada *magnéton* de Bohr.

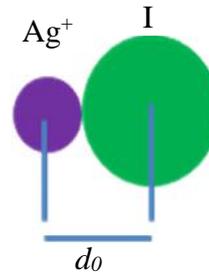
Esboce o desdobramento do campo cristalino para os complexos CoI_4^{2-} (tetraédrico) e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ (octaédrico) que seja compatível com o momento magnético de $3,87 \mu_B$ e $1,73 \mu_B$, respectivamente.

Texto de apoio para as questões 6 e 7

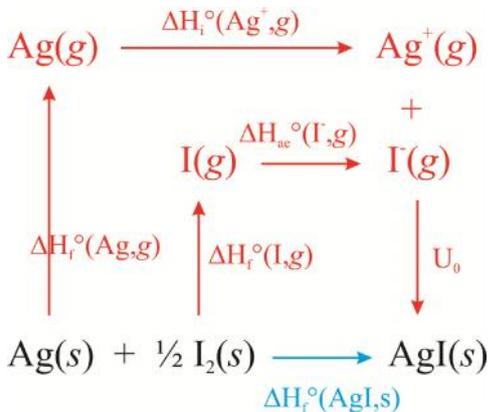
O fato de inúmeros compostos iônicos poderem ser descritos por modelos baseados em interações eletrostáticas (por exemplo, o modelo de *Born-Landé*) é o aspecto chave na suposição de ligações predominantemente iônicas. No entanto, dados experimentais obtidos via ciclo de *Born-Haber* mostram que tais modelos podem não refletir fidedignamente o tipo de interação em alguns compostos iônicos.

Questão 7) Estime a entalpia de rede (U_0) do iodeto de prata a partir da equação de *Born-Landé* (mostrada abaixo). Dados: constante de *Avogadro*, $N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; carga do elétron, $e = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$; constante, $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \times 10^{-19} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; constante de *Madelung*, $A = 1,74756$; fator de compressibilidade de *Born*, $n = 11$; raio, $r(\text{Ag}^+) = 1,13 \times 10^{-10} \text{ m}$ e $r(\text{I}^-) = 2,20 \times 10^{-10} \text{ m}$. Z^+ e Z^- são as cargas do cátion e ânion, respectivamente.

$$U_0 = -N_A A \frac{|Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



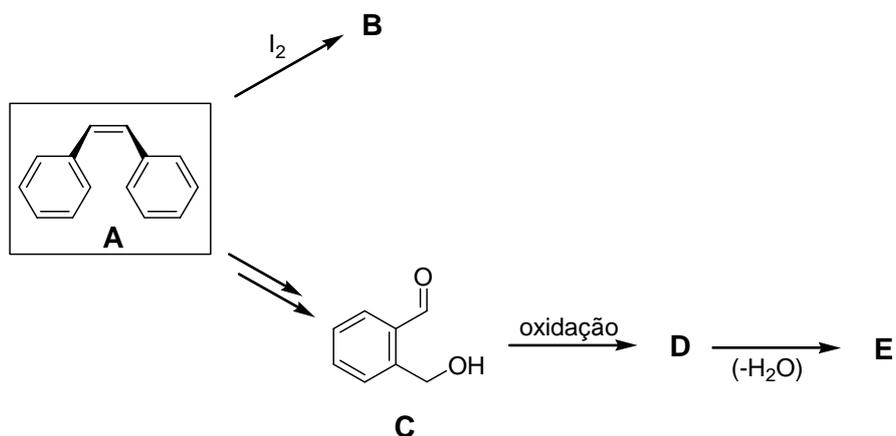
Questão 8) (a) Calcular a entalpia de rede (U_0) do AgI a partir do ciclo de *Born-Haber* apresentado abaixo. **(b)** Comparar este valor calculado pelo ciclo com estimado teoricamente na “questão 6”. Nesta comparação leve em consideração que para o NaCl $U_0 = -751 \text{ kJ/mol}$ e -770 kJ/mol quando estimado com a equação de *Born-Landé* e calculado pelo ciclo de *Born-Haber*, respectivamente. Discuta sobre a adequação do modelo puramente iônico para descrever o cristal de AgI(s).



Dados: $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}, g) = +284,55 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_i^\circ(\text{Ag}^+, g) = +731,21 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{I}, g) = +106,84 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{af}}^\circ(\text{I}^-, g) = -295,00 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{AgI}, s) = -61,84 \text{ kJ mol}^{-1}$

Questão 9) A hidrólise espontânea 1-iodo-1,1-dimetilhexano ($C_8H_{17}I$) resultou em uma mistura heterogênea na qual a fase aquosa (200 mL) continha 3,07 g de ácido iodídrico (HI). A esta solução aquosa foram adicionados 100 mL de uma solução aquosa contendo 3,30 g de acetato de sódio (CH_3CO_2Na). Sabendo que o K_a do ácido acético é $1,70 \times 10^{-5}$, calcule o pH da solução tampão final após alcançar o equilíbrio. Considere **desprezível** a ionização do ácido acético formado em solução.

Questão 10) O iodo e seus derivados são bastante versáteis dentro da química orgânica atuando como agentes halogenantes, oxidantes entre outros. No esquema abaixo, o *cis*-1,2-difenileteno (**A**) reage com iodo molecular (I_2) para formar o di-haleto orgânico **B**. Por outro lado, o composto **A**, após algumas transformações sintéticas (incluindo processo mediados por derivados orgânicos e inorgânicos iodados), é convertido no aldeído **C**. Este, por sua vez, é oxidado seletivamente ao composto **D**, que então sofre condensação intramolecular para gerar a lactona (éster cíclico) **E**.



- Represente o mecanismo completo de formação de **B**, incluindo o intermediário reacional formado e os aspectos estereoquímicos envolvidos.
 - Apresente as estruturas dos compostos **D** e **E**, considerado que **D** tem fórmula molecular $C_8H_8O_3$ e possui a função álcool em sua estrutura.
-