



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química
Caixa Postal 12.200 Tel. 85 3366 9981
CEP: 60.450-970 Fortaleza - Ceará - Brasil

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (PPGQ-UFC)/2017.1**

DOCTORADO

Data: 06/12/2016 Horário: 14h

Instruções gerais:

- 1. A prova consta de 12 (doze) questões, sendo quatro questões de Conhecimentos Gerais em Química e oito questões de Conhecimentos Específicos em Química. Dentre as questões de Conhecimentos Específicos, APENAS as quatro questões assinaladas pelo candidato serão consideradas para correção.**
- 2. As questões de Conhecimentos Específicos escolhidas pelos candidatos deverão estar CLARAMENTE assinaladas na tabela da página 6.**
- 3. Para efeito de correção, APENAS oito questões serão corrigidas.**
- 4. A duração da prova será de 4 (quatro) horas.**
- 5. Cada questão deve ser respondida na própria folha (frente e verso) do enunciado. Não serão corrigidas questões fora do espaço reservado às respostas.**
- 6. Somente serão corrigidas as questões respondidas à caneta.**
- 7. A questão redigida em inglês poderá ser respondida em português.**
- 8. Para efeito de consulta, há material suplementar no final da prova.**
- 9. Será permitido o uso de calculadora.**
- 10. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.**
- 11. O nome do candidato deverá ser preenchido APENAS na primeira folha do caderno de prova. Os outros espaços serão reservados à Comissão de Seleção. Qualquer tipo de identificação no caderno de prova implicará na desclassificação do candidato.**

NOME DO CANDIDATO

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

1ª Questão: A partir dos dados fornecidos abaixo, utilize o ciclo de Born-Haber (desenhe ou escreva as etapas reacionais) para calcular o valor da variação de entalpia padrão de formação (ΔH^0_f) do composto cloreto de magnésio.

Etapa	* ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Etapa	* ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)
Sublimação do metal	150	Dissociação da molécula Cl ₂	242
1ª energia de ionização	735	Afinidade eletrônica	349
2ª energia de ionização	1445	Formação do retículo cristalino	2326

***Valores em módulo**

Resposta:

Reação global: $\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$

Etapa	Reação	Varição de entalpia padrão (ΔH^0 em kJ mol ⁻¹)
Sublimação	$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg(g)}$	$\Delta H^0_{(\text{SUB})} = + 150$
1ª energia de ionização	$\text{Mg(g)} \rightarrow \text{Mg}^+(\text{g}) + 1\text{e}^-$	$(1^\text{a})\Delta H^0_{(\text{EI})} = + 735$
2ª energia de ionização	$\text{Mg}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 1\text{e}^-$	$(2^\text{a})\Delta H^0_{(\text{EI})} = + 1445$
Dissociação	$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$	$\Delta H^0_{(\text{DIS})} = + 242$
Afinidade eletrônica	$2\text{Cl}(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{g})$	$2 \times (\Delta H^0_{(\text{AE})}) = 2(-349) = -698$
Formação do retículo cristalino	$\text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	$U = - 2326$
Reação Global	$\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$	$\Delta H^0_f = - 452,0$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: A pressão osmótica de uma solução aquosa de cloreto de cálcio (CaCl_2) é 24,40 atm, a 25 °C. Calcule a temperatura de congelamento desta solução sabendo que sua densidade é 1,12 g/mL. Considere a idealidade do fator de van't Hoff.

Resposta:

$$\Pi = i.M.R.T, \text{ logo } M = \Pi / (i.R.T) = 24,4 / (3.0,082.298) = 0,33 \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, a cada 1000 mL desta solução temos 0,33 mols de CaCl_2 (MM= 111 g/mol) ou 36,63 g de CaCl_2 .

A densidade desta solução é 1,12 g/mL (1120 g de solução em 1000 mL de solução), logo de 1120 g de solução temos 36,63 g de CaCl_2 e 1083 g de água.

Para se calcular temperatura de congelamento temos que calcular molalidade desta solução (Molalidade (m) = $n/m(\text{solvente em kg})$). Assim teremos,

$$\text{Molalidade } (m) = 0,33 \text{ mol de } \text{CaCl}_2 / 1,083 \text{ kg solvente} = 0,30 \text{ mol kg}^{-1}$$

Logo,

$$\Delta T = i.K_c.m, \text{ então temos } 3.1,85.0,30 = 1,67 \text{ }^\circ\text{C}$$

Desta forma teremos a temperatura de congelamento para essa solução de -1,67 °C.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: Knowing that the normal boiling points of HI, CH₄ and HF are observed, respectively, at -35.1; -161.5 and +19.7 °C, place the species in order of increasing intermolecular force. *Justify your answer.*

Resposta: CH₄ < HI < HF

CH₄: molécula apolar → (dipolo induzido — dipolo induzido);

HI: molécula polar → (dipolo permanente — dipolo permanente);

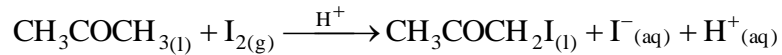
HF: molécula polar → (dipolo permanente — dipolo permanente) + (ligações de hidrogênio)

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: A reação entre acetona e iodo é catalisada por ácidos, como representada abaixo:



Para determinar a ordem desta reação com relação a cada um dos reagentes, foi estudada, a 25 °C, a velocidade de desaparecimento do iodo em várias concentrações iniciais dos reagentes, obtendo-se os resultados tabelados abaixo:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{I}_2] / \text{mol L}^{-1}$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
1	1,70	0,005	0,000119
2	1,70	0,010	0,000238
3	3,40	0,005	0,000238

Em função dos dados apresentados, pede-se:

- a) a ordem da reação com relação a acetona e iodo;
- b) a equação cinética diferencial da velocidade da reação;
- c) a constante de velocidade da reação.

Resposta:

a) Mantendo $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ constante, $[\text{I}_2]$ duplica $\Rightarrow v$ duplica \therefore ordem 1 com relação a I_2
mantendo $[\text{I}_2]$ constante, $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ duplica $\Rightarrow v$ duplica \therefore ordem 1 com relação a CH_3COCH_3

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$$

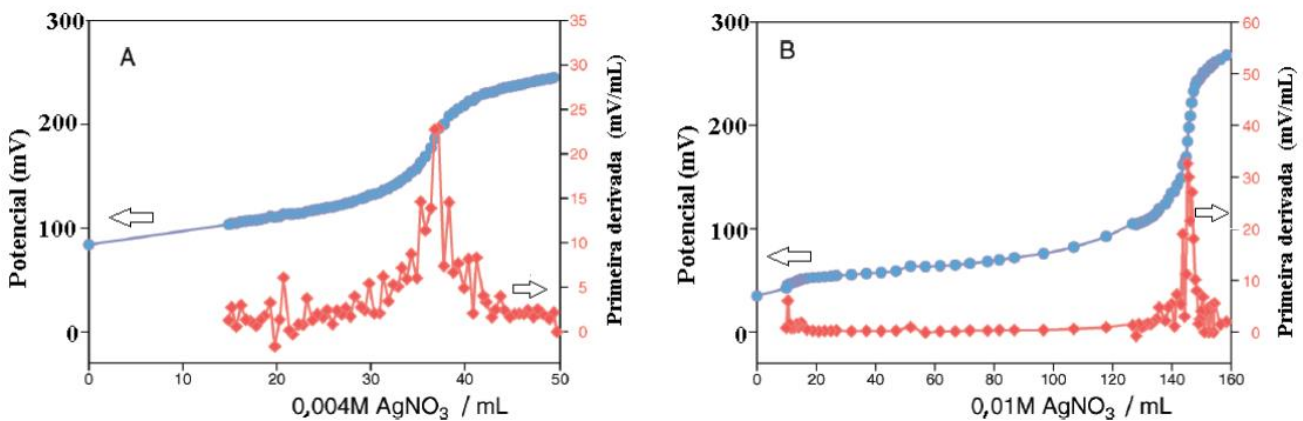
c) Sabendo que $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$ e substituindo quaisquer dos resultados dos experimentos de 1 a 3, tem-se que $k = 0,014 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

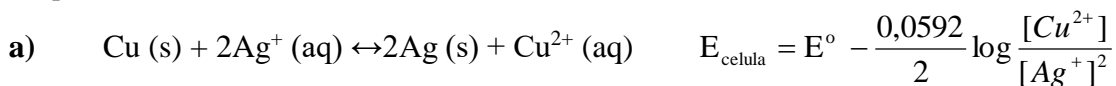
5ª Questão: Os gráficos abaixo representam os dados experimentais para a titulação de íons cloreto com nitrato de prata em: (A) 100 mL de solução padrão de cloreto a 50 mg L⁻¹ e (B) 100 mL de amostra de água filtrada do Rio Muddy (*J. Chem. Educ.* 2012, 89, 812–813). Os experimentos potenciométricos foram realizados a 25 °C utilizando um eletrodo de cobre como referência, de forma que a reação na célula eletroquímica pode ser representada por: $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,100 \text{ mol L}^{-1})||\text{Ag}^+, \text{AgCl}(s)|\text{Ag}$.



Fonte: *J. Chem. Educ.* 2012, 89, 812–813.

- Escreva a reação geral balanceada da célula eletroquímica com o potencial padrão correspondente;
- Com base nos gráficos e usando equações pertinentes à titulação potenciométrica, determine o valor aproximado de K_{ps} para o AgCl. Considere que pode haver uma incerteza gráfica de $\pm 10 \text{ mV}$;
- Encontre a concentração de íons cloreto na amostra de água do Rio Muddy.

Respostas:



$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = +0,462 \text{ V}$$

- b) O K_{ps} do AgCl pode ser encontrado considerando-se as seguintes relações:



$$E_{\text{célula}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

Como $[Cu^{2+}] = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

$$E_{\text{cela}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,100)}{K_{ps}}$$

$$0,190 = 0,462 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,100)}{K_{ps}}$$

Resolvendo para K_{ps} , temos que: $K_{ps} = 6,4 \times 10^{-11}$

c) Para encontrar a concentração de cloreto na amostra de água do Rio Muddy utiliza-se os dados da curva de titulação (**B**):

$V_{\text{Equivalência}}$: 150 mL de $AgNO_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, portanto no ponto de equivalência da titulação:

$$1,5 \text{ mmol de } Ag^+ = \text{mmol de } Cl^-$$

Como o volume da alíquota titulada foi 100 mL, temos

$$[Cl^-] = 1,5 \text{ mmol}/100 \text{ mL} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

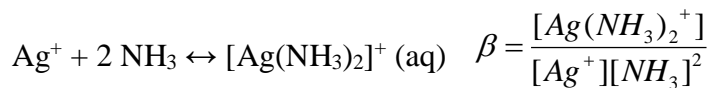
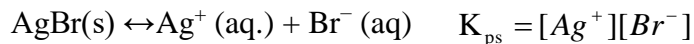
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Qual a solubilidade de AgBr ($pK_{ps}=12,30$) em 1,0 L de uma solução 0,40 mol L⁻¹ de NH₃? Assuma que o complexo [Ag(NH₃)₂]⁺, cuja constante de formação global é $\beta = 1,0 \times 10^8$, é a única espécie formada.

Resposta:



Fazendo solubilidade igual a S tem-se: $S = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

$$1,0 \times 10^8 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+](0,40)^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{1,6 \times 10^7}$$

Dada a elevada constante de formação do complexo, toda a prata está na forma de [Ag(NH₃)₂]⁺. Assim, $S = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{1,6 \times 10^7} [\text{Br}^-] = \frac{S^2}{1,6 \times 10^7} = 5,0 \times 10^{-13}$$

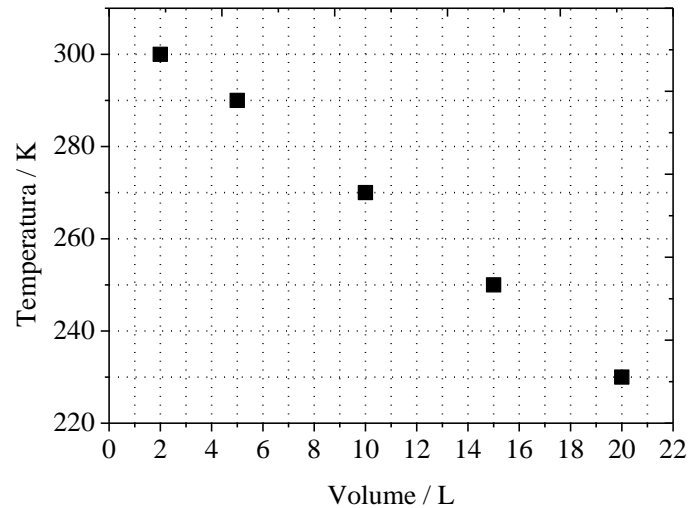
Assim, a solubilidade (S) do AgBr é $2,8 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: Dois mols de um gás ideal monoatômico, $C_v = 3R/2$, estão contidos em um pistão e são submetidos a uma expansão adiabática irreversível. A variação da temperatura do gás com o volume durante esse processo está ilustrada no gráfico abaixo. Calcule a variação de entropia.



Resposta:

Relação de equações usadas nessa questão.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_{300}^{230} \frac{nC_v}{T} dT + \int_2^{20} \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{230}{300} + nR \ln \frac{20}{2}$$

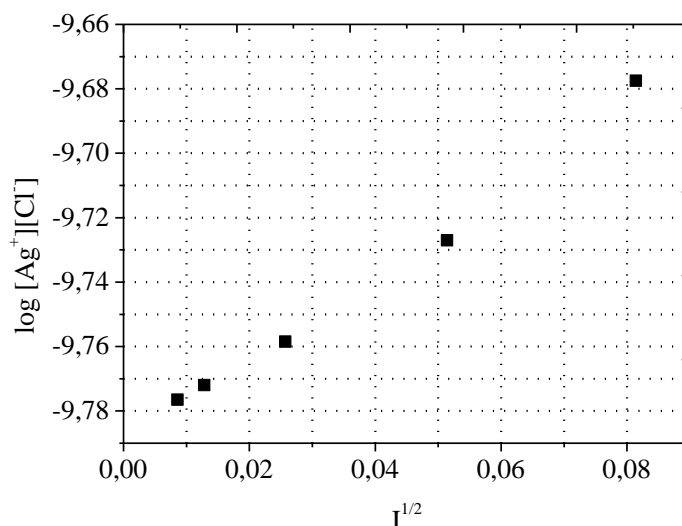
$$\Delta S = 2 \times 1,5 \times 8,314 \ln \frac{230}{300} + 2 \times 8,314 \ln \frac{20}{2} = 31,66 \text{ J K}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

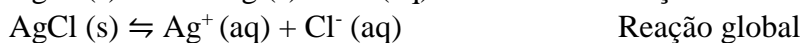
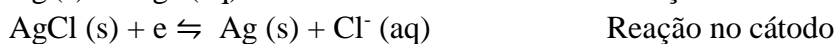
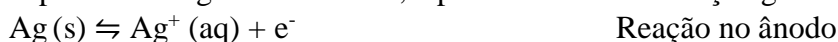
QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: O gráfico abaixo mostra o efeito da variação da força iônica ($I^{1/2}$) da solução com o produto de solubilidade do AgCl ($\log[Ag^+][Cl^-]$) à temperatura de 25 °C. Sabendo que a força iônica da solução foi alterada pela adição de KNO₃, determine o potencial padrão da célula galvânica Ag(s)|Ag⁺(aq)||Cl⁻(aq)|AgCl(s)|Ag(s) nessa temperatura, considerando que a Lei Limite de Debye-Hückel é válida.



Resposta:

A partir do diagrama da célula, é possível obter a reação global da célula.



Para a reação global, no equilíbrio de solubilidade, o potencial padrão para $T = 298,15\text{ K}$, $n = 1$, $R = 8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ L}^{-1}$ e $F = 96485\text{ C mol}^{-1}$ é dado pela equação 1.

$$\varepsilon^0 = 0,05916 \log a_{Ag^+} a_{Cl^-} \quad \text{Equação 1}$$

$$\varepsilon^0 = 0,05916 \log [Ag^+] \gamma_{Ag^+} [Cl^-] \gamma_{Cl^-} \quad \text{Equação 2}$$

$$\varepsilon^0 = 0,05916 (\log [Ag^+] [Cl^-] + \log \gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-}) \quad \text{Equação 3}$$

$$\log \gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-} = \log \gamma_{\pm}^2 \quad \text{Equação 4}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_-I^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

$$\varepsilon^0 = 0,05916 (\log [Ag^+] [Cl^-] - 2AZ_+Z_-I^{1/2}) \quad \text{Equação 6}$$

$$\log [Ag^+] [Cl^-] = \frac{\varepsilon^0}{0,05916} + 2AZ_+Z_-I^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

Assim, o intercepto da relação linear mostrado no gráfico corresponde a $\frac{\varepsilon^0}{0,05916}$.

O valor do intercepto é: -9,790

$$\text{Assim, } \frac{\varepsilon^0}{0,05916} = -9,790 \rightarrow \varepsilon^0 = -0,579\text{ V}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: Admitindo que a coordenação do íon NO_3^- ao íon Zn^{2+} ocorra através do eixo de maior ordem da base de Lewis, pede-se:

- (a) as simetrias (grupos pontuais) do íon NO_3^- antes e após coordenação ao íon Zn^{2+} ;
- (b) as representações irreduzíveis que representem modos vibracionais ativos no infravermelho (IV) e Raman para o íon NO_3^- antes e após coordenação ao íon Zn^{2+} .

Resposta:

O íon NO_3^- tem simetria D_{3h} com o eixo de maior ordem (C_3) coincidindo com o eixo cartesiano z e passando pelo átomo de N. Assim, a coordenação através do eixo C_3 só pode ocorrer através do átomo de N. Essa interação resulta na diminuição de simetria de D_{3h} para C_{3v} .

- (a) NO_3^- livre de coordenação: D_{3h} ; NO_3^- após coordenação (através do eixo $C_3 \Rightarrow$ átomo de N): C_{3v} ;
- (b) Para um dado modo vibracional ser ativo no IV, é necessário que sua representação irreduzível contenha pelo menos uma das bases x , y ou z . Para a atividade Raman, a representação irreduzível deve conter pelo menos uma das bases binárias xy , xy , yz , $x^2 + y^2$, $x^2 - y^2$ ou z^2 . De acordo com as tabelas de caracteres das simetrias D_{3h} e C_{3v} , tem-se:

NO_3^- livre de coordenação (D_{3h}): IV (A_1' , E' , A_2''); Raman (A_1' , E' , E'')

NO_3^- após coordenação (C_{3v}): IV (A_1 , E); Raman (A_1 , E)

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

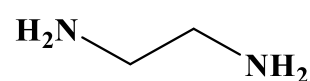
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

10ª Questão: Considere as reações (I) e (II), abaixo, e seus respectivos valores de constantes de equilíbrio a 25 °C.

Reação	K (25 °C)
$[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + 4\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow [\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (I)	$3,3 \times 10^6$
$[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + 2\text{en} \rightarrow [\text{Cd}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (II)	$4,0 \times 10^{10}$

Admitindo grupo pontual Oh para os compostos de coordenação produzidos, pede-se:

- (a) a justificativa para a observação de diferentes valores de constantes de equilíbrio nas reações (I) e (II);
- (b) o valor da energia de estabilização de campo ligante (EECL) para o íon metálico central nos complexos formados em ambas as reações.



1,2-etilenodiamina (en)

Resposta:

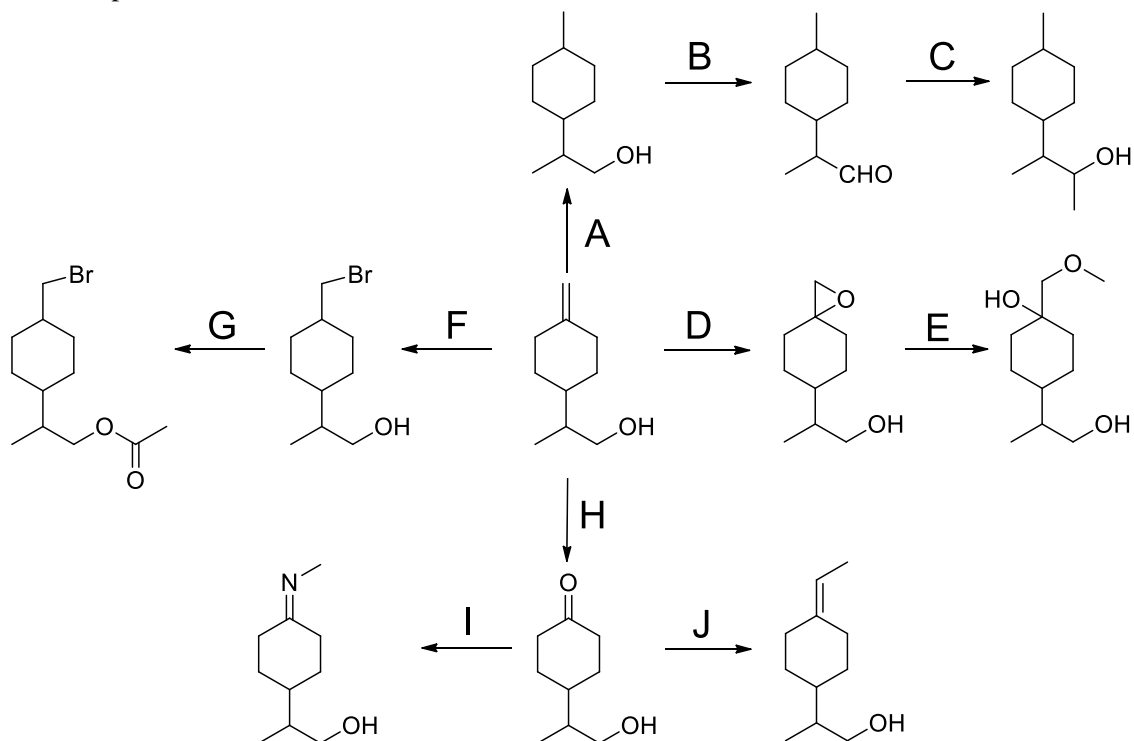
- (a) A reação (II) é favorecida, comparativamente à reação (I), devido, basicamente, ao efeito quelato, visto que o ligante en (etilenodiamina) age como um ligante bidentado formando anéis de cinco átomos no composto produzido. Além disso, o efeito quelato implica em um aumento de entropia do sistema favorecendo a ocorrência da reação.
- (b) Nos complexos formados nas reações (I) e (II), o íon metálico central, Cd^{2+} , tem configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}$ que, em simetria Oh, corresponde a $t_{2g}^6e_g^4$. Esta configuração eletrônica resulta em $\text{EECL} = 0$ (ou 5P).

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: No esquema reacional abaixo, indique os reagentes necessários em cada etapa indicada pelas letras **A a J**.



Resposta:

A – $H_2/Cat.$ (Pd, Pt ou Ni)

B – PCC/Diclorometano ou $Na_2Cr_2O_7$ ou $K_2Cr_2O_7$

C – 1. CH_3Mg/THF , 2. H_3O^+

D – RCO_3H

E – 1. CH_3ONa/CH_3OH , 2. H_3O^+

F – HBr/Luz

G – CH_3COCl

H – $O_3/(CH_3)_2S$

I – CH_3NH_2

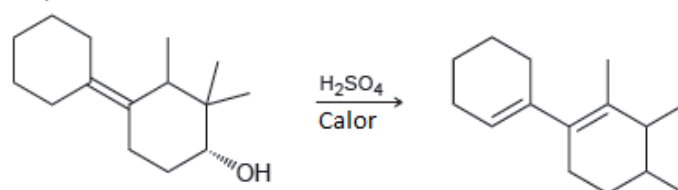
J – $(Ph)_3P=CHCH_3$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

12ª Questão: Proponha o mecanismo envolvido na reação abaixo, onde ocorre a conversão, em meio ácido, de um álcool em um dieno.



Resposta:

