



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)/2018.1**

## **DOCTORADO**

**Data: 15/01/2018 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**

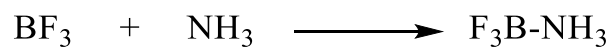
**CÓDIGO:**

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**1ª Questão:** Consider the following compounds: N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. Assuming BF<sub>3</sub> reacts only with the most polar of them producing one Lewis acid-base product, write the chemical equation.

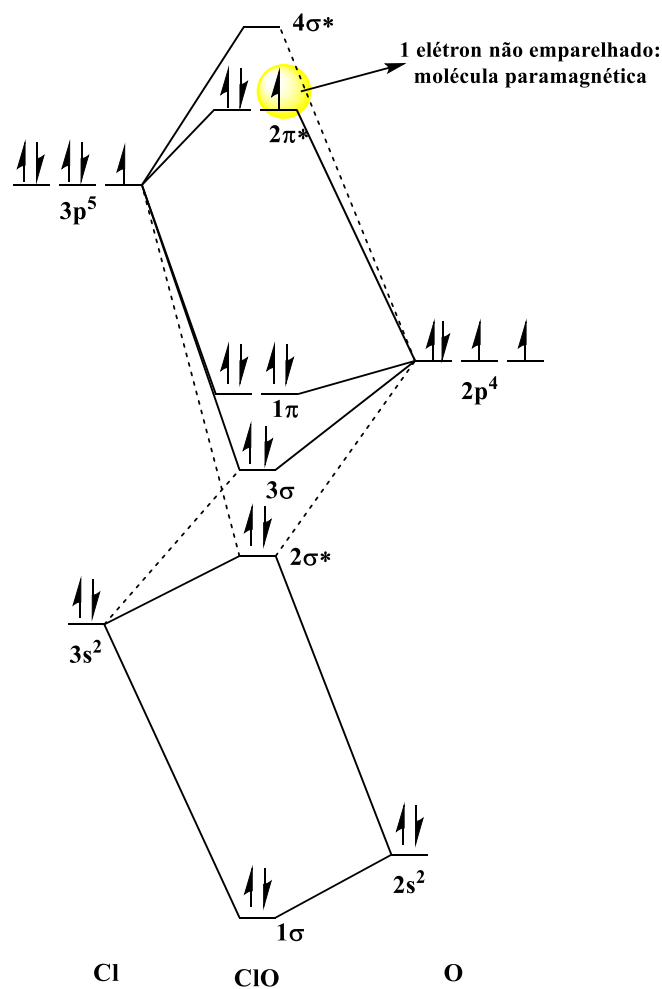


RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: O composto monóxido de cloro é um intermediário formado em um dos mecanismos propostos para a destruição da camada de ozônio na estratosfera. A partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais moleculares, indique a propriedade magnética desse composto. *Necessária a apresentação do diagrama.*



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**3ª Questão:** Calcule a solubilidade do sal  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  em:

a) água;

b)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

a)  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,9 \times 10^{-12}$

$$(2s)^2 \times s = 1,9 \times 10^{-12}$$

$$K_{ps} = 4s^3 = 1,9 \times 10^{-12}$$

$$S = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

b)  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,9 \times 10^{-12}$

$$(2s)^2 \times (s + 0,1) = 1,9 \times 10^{-12} \quad (s \ll 0,1)$$

$$K_{ps} = 4s^2 \times (0,1) = 1,9 \times 10^{-12}$$

$$S = 2,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**4ª Questão:** Um novo medicamento perde a sua eficácia quando sofre degradação de 20%. A concentração inicial da amostra foi de 5,0 mg mL<sup>-1</sup>. Quando analisado 15 meses depois, a concentração obtida foi de 4,6 mg mL<sup>-1</sup>. Assumindo que a degradação seja uma reação de primeira ordem, qual deve ser o prazo de validade que deve constar no rótulo desse medicamento?

$$k = \frac{2,303}{15 \text{ meses}} \log \frac{5,0 \text{ mg mL}^{-1}}{4,6 \text{ mg mL}^{-1}}$$

$$k = 5,56 \times 10^{-3} \text{ meses}^{-1}$$

Calculando o prazo de validade:

$$t = \frac{2,303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

$$t = \frac{2,303}{5,56 \times 10^{-3} \text{ meses}^{-1}} \log \frac{5,0 \text{ mg mL}^{-1}}{4,0 \text{ mg mL}^{-1}}$$

$$t \cong 40 \text{ meses}$$

# QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Questões	A CORRIGIR
5 <sup>a</sup>	
6 <sup>a</sup>	
7 <sup>a</sup>	
8 <sup>a</sup>	
9 <sup>a</sup>	
10 <sup>a</sup>	
11 <sup>a</sup>	
12 <sup>a</sup>	

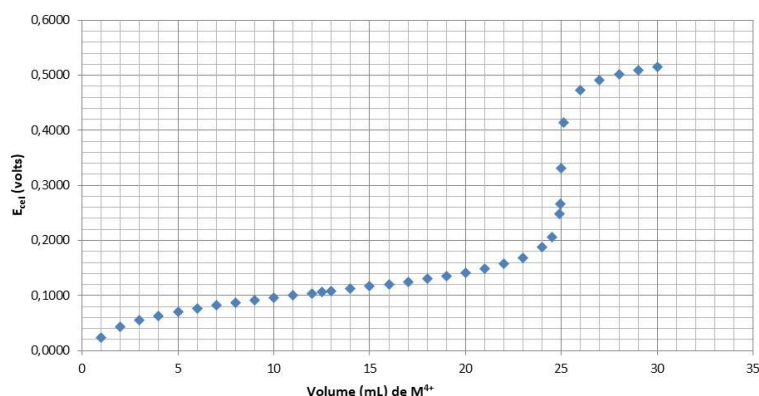
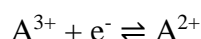
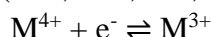
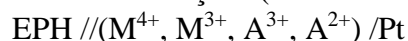
## RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

### QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

**5ª Questão:** A curva de titulação potenciométrica envolvendo oxidação-redução (figura abaixo) foi obtida pela titulação de uma alíquota de 25,00 mL de um espécie  $A^{2+}$  ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) com a solução titulante de  $M^{4+}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Considere  $E_M^\circ > E_A^\circ$ . EPH = Eletrodo Padrão de Hidrogênio.

Calcule os potenciais padrão das semi - reações ( $A^{3+}/A^{2+}$  e  $M^{4+}/M^{3+}$ ).



Cálculo do potencial Inicial: Observe que a equação de Nernst é aplicada à semi-reação na forma como aparece na equação balanceada. O potencial de eletrodo para o indicador ( $E_{\text{ind}}$ ) também é igual ao potencial da célula ( $E_{\text{cel}}$ ), portanto, empregando a Equação 1, podemos escrever:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \quad (1)$$

se  $E_{\text{ref}} = E_{\text{EPH}} = 0,0 \text{ V}$ , então temos:

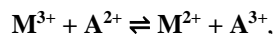
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} \quad (2)$$

$$E_{\text{ind}} = E_{A^{3+}/A^{2+}}^0 - (0,059/n) \log([A^{2+}]/[A^{3+}]) \quad (3)$$

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{4+}/M^{3+}}^0 - (0,059/n) \log([M^{3+}]/[M^{4+}]) \quad (4)$$

A solução do sistema (A) não contém espécies de M antes de adicionarmos o titulante.

De acordo com a reação total:



na metade do ponto de equivalência temos aproximadamente 50% das espécies  $A^{2+}$  e  $A^{3+}$ .

**Portanto,  $[A^{2+}] = [A^{3+}]$ .** Usando esta relação na equação (3):

$$E_{\text{Cel}} = E_{A^{3+}/A^{2+}}^0 - (0,059/n) \log([A^{2+}]/[A^{3+}]), \text{ obtemos que}$$

$$E_{\text{Cel}} = E_{A^{3+}/A^{2+}}^0$$

No gráfico observa-se que na metade do ponto de equivalência,

$$E_{\text{cel}} = 0,12\text{V}, \text{ assim: } E_{A^{3+}/A^{2+}}^0 = 0,12\text{V}$$

**No Ponto de Equivalência**, os potenciais de eletrodo para as duas semi-reações são sempre idênticos,

$E_{M^{4+}/M^{3+}} = E_{A^{3+}/A^{2+}} = E_{\text{cel}}$ , e geram a equação 5,

$$E_{\text{eq}} = (E_{M^{4+}/M^{3+}}^0 + E_{A^{3+}/A^{2+}}^0)/2 \quad (5)$$

Sabendo que o potencial no ponto de equivalência é 0,30V, então a substituição dos dois potenciais formais na Equação 5, obtemos:

$$0,30 = (E_{M^{4+}/M^{3+}}^0 + 0,12)/2$$

$$E_{M^{4+}/M^{3+}}^0 = (0,60 - 0,12) = 0,48\text{V}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

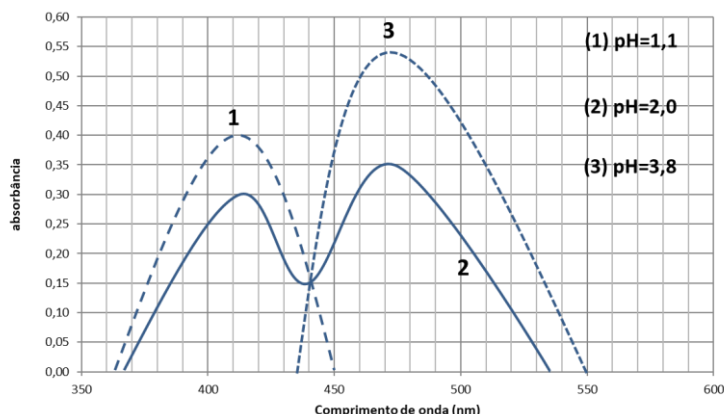
**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**6ª Questão:** Um indicador ácido-base de fórmula geral HIn comporta-se em solução aquosa como um ácido fraco. Visualmente, observa-se que a cor da solução se mantém inalterada nas seguintes zonas de pH:  $\text{pH} < 1,5$  (Cor 1) e  $\text{pH} > 3,0$  (Cor 2). Foram preparadas diversas soluções com a mesma concentração total de indicador, mas diferentes valores de pH e traçados os respectivos espectros (figura abaixo), utilizando uma célula de 1cm de espessura.

Usando a lei de Lambert – Beer e sabendo que a concentração de indicador utilizada foi de  $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , calcule:

- (a) a constante de dissociação do indicador;  
 (b) o coeficiente de absorvidade molar das espécies.



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (2)$$

$$C_{\text{HIn}} = [\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (3)$$

Lei de Lambert-Beer

$$A_t = A_{\text{In}^-} + A_{\text{HIn}} \quad (4)$$

$$A_{\text{In}^-} = \epsilon_{\text{In}^-} b [\text{In}^-] \quad (5)$$

$$A_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{HIn}} b [\text{HIn}] \quad (6)$$

Calculando  $\epsilon_{\text{In}^-}$  e  $\epsilon_{\text{HIn}}$

No ponto isobéptico ( $\lambda = 440 \text{ nm}$ ),  $\epsilon_{\text{In}^-} = \epsilon_{\text{HIn}}$ , e  $([\text{In}^-] + [\text{HIn}])$  é constante. Logo,  $A_{\text{In}^-} = A_{\text{HIn}}$ , ou seja, igualando as equações 5 e 6, temos:

$$\epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-] = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}], \text{ sendo } \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b$$

Usando a absorvância total (em 440 nm) e aplicando na equação 4, encontramos:

$$0,15 = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-] + \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}]$$

$$0,15 = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot ([\text{In}^-] + [\text{HIn}])$$

$$\epsilon_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{In}^-} = 0,15 / 3,4 \times 10^{-4} = 441,17 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

Calculando a constante  $K_{\text{HIn}}$ ,

Sabendo que  $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$ , e usando a equação 2, para  $\text{pH} = 2$ , calculamos  $K_{\text{HIn}}$

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$K_{\text{HIn}} = [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{HIn}} = 1 \times 10^{-2}$$



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**7ª Questão:** Um recipiente contendo um mol de um gás ideal é colocado em contato com um reservatório de calor a 30 °C. O gás experimenta um processo cíclico constituído de duas etapas. A primeira é uma compressão isotérmica em um único estágio e com a pressão variando de 1 atm para 10 atm. Nesta etapa, o trabalho feito sobre o recipiente é de 5 kJ. A segunda etapa é uma expansão isotérmica em um único estágio até restaurar a pressão inicial do gás sem a realização de trabalho. Calcule a variação de entropia total ( $\Delta S = \Delta S_{\text{recipiente}} + \Delta S_{\text{reservatório}}$ ) ao final do processo.

Dado

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

i) Etapa 1

$$\Delta S_{\text{recipiente}} = n R \ln (P_1/P_2) = 1 \times 8,314 \times \ln (1/10) = -19,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reservatório}} = (W/T) = 5000/303 = 16,50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{recipiente}} + \Delta S_{\text{reservatório}} = -19,14 + 16,50 = -2,64$$

ii) Etapa 2

$$\Delta S_{\text{reservatório}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{recipiente}} = n R \ln (P_1/P_2) = 1 \times 8,314 \times \ln (10/1) = 19,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{recipiente}} + \Delta S_{\text{reservatório}} = 19,14 + 0 = 19,14$$

3. Cálculo da entropia total após o ciclo

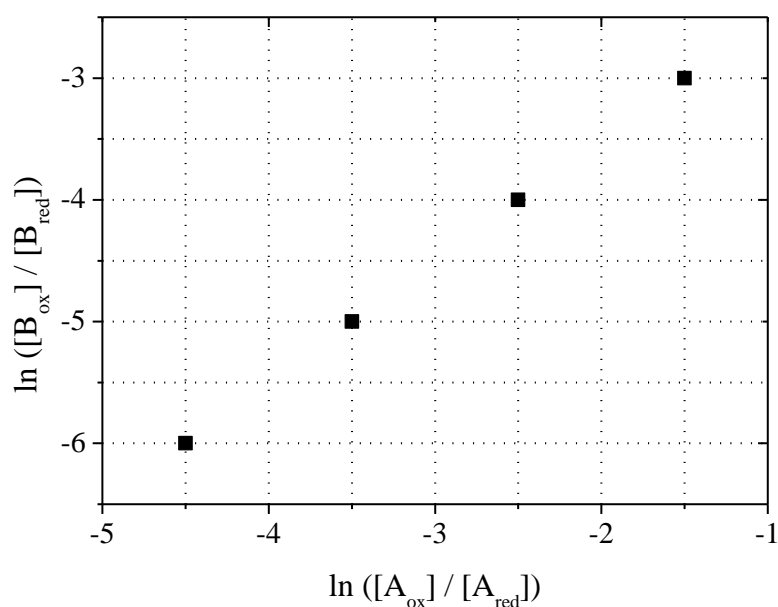
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -2,64 + 19,14 = 16,50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**8ª Questão:** A reação de transferência de um elétron entre os compostos A e B está representada por:  $A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$ . Os subscritos ox e red referem-se, respectivamente, às espécies oxidadas e reduzidas na condição de equilíbrio químico. Determine o potencial padrão do composto A a 30 °C, sabendo que o potencial padrão de B nesta temperatura é de 0,300 V.



Dados:

Equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [C_{produtos}]_i^{\delta_i}}{\prod_i [C_{reagentes}]_i^{\delta_i}}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$$

Resolução da questão:

$$\text{No equilíbrio: } \Delta E = 0, \text{ logo } \Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{red} B_{ox}}{A_{ox} B_{red}} \quad (1)$$

Rearranjando esta equação:

$$\ln \frac{B_{ox}}{B_{red}} = \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} + \frac{nF \Delta E^0}{RT} \quad (2)$$

$$\text{Portanto, o intercepto do gráfico é igual a } \frac{nF \Delta E^0}{RT} = -1,5 \quad (3)$$

Substituindo os valores de n, R, F e T na equação 3, o valor de  $E^0$  é igual a -0,0385 V.

Como  $\Delta E^0 = E^0(A) - E^0(B) \Rightarrow E^0(A) = -0,039 + 0,3000 = 0.261 \text{ V}$ .

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**9ª Questão:** Os íons  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  apresentam, respectivamente, uma (1) e três (3) transições permitidas por spin em seus espectros de absorção eletrônica. Para cada espécie, pede-se:

- (a) as transições permitidas por spin;  
(b) a energia de estabilização de campo ligante (EECL) em função do parâmetro de desdobramento ( $\Delta$ ) e da energia de emparelhamento (P).  $\text{EECL} = [x(-0,4)+y(0,6)]\Delta_o + nP$ .

- (a)  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ : íon  $\text{Cr}^{2+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^4 \Rightarrow$  diagrama de Tanabe-Sugano de configuração  $nd^4$ . 1 transição permitida por spin:  ${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g \Rightarrow$  configuração de alto spin.  
 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ : íon  $\text{Cr}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^3 \Rightarrow$  diagrama de Tanabe-Sugano de configuração  $nd^3$ . 3 transições permitidas por spin:  ${}^4T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F}); {}^4T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F}); {}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$ .

- (b)  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ : íon  $\text{Cr}^{2+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^4$  alto spin:  
 $\text{EECL} = \{[(-0,4) * 3] + [(0,6) * 1]\}\Delta_o = -0,6\Delta_o$

$$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}: \text{íon } \text{Cr}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^3: \text{EECL} = \{[(-0,4) * 3]\}\Delta_o = -1,2\Delta_o$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

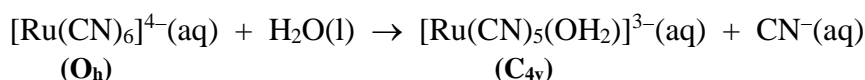
**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**10ª Questão:** A reação de aquação do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$  ocorre de acordo com a equação química abaixo:



A partir das tabelas de caracteres correspondentes, indique as simetrias dos orbitais d para os dois íons complexos de rutênio.



Orbital Simetria	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$\text{O}_h$	$E_g$	$E_g$	$T_{2g}$	$T_{2g}$	$T_{2g}$
$\text{C}_{4v}$	$A_1$	$B_1$	$B_2$	$E$	$E$

$\text{O}_h$ ( $m\bar{3}m$ )	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ( $=C_4^2$ )	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

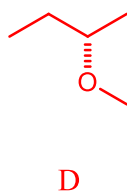
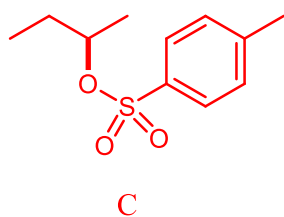
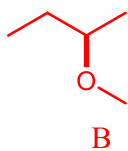
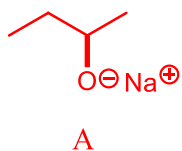
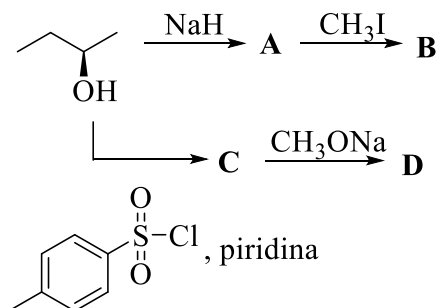
$\text{C}_{4v}$ ( $4mm$ )	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: Escreva as fórmulas estruturais para os compostos A, B, C e D obtidos nas reações a seguir, **atentando-se** para a **estereoquímica** dos reagentes e produtos.



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

12ª Questão: Usando as informações fornecidas a seguir, represente as fórmulas estruturais das moléculas, A, B, C e D.

