



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)/2019.2**

DOCTORADO

Data: 10/06/2019 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 statements:

- (1) iodine (I_2) is soluble in benzene;
- (2) naphthalene ($C_{10}H_8$) is more soluble than CsF in carbon tetrachloride (CCl_4);
- (3) potassium chloride (KCl) is soluble in carbon tetrachloride (CCl_4), but insoluble in liquid ammonia (NH_3);
- (4) methanol (CH_3OH) < N-butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$) < N-heptanol ($CH_3(CH_2)_6OH$). This is the increasing order of solubility in water.

It is correct what is stated **only** in:

- (A) (I) and (II)
- (B) (II) and (III)
- (C) (III) and (IV)
- (D) (I), (II) and (III)
- (E) (I) and (III)

Resposta:

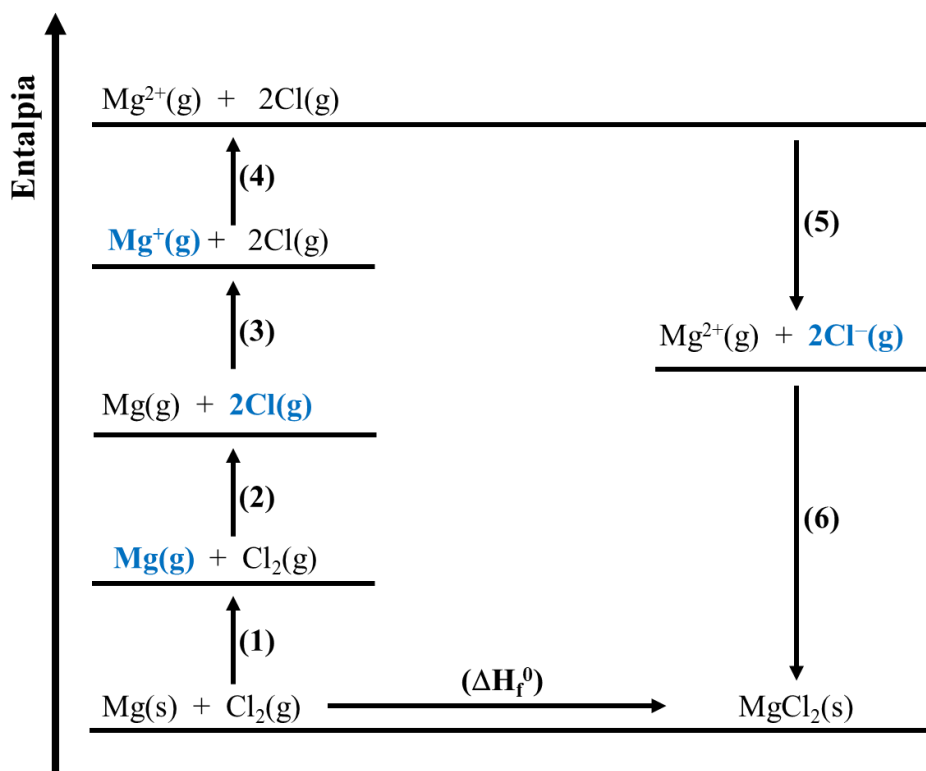
Item (A): (I) and (II)

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: As etapas de formação do composto cloreto de magnésio estão dispostas abaixo. Complete o gráfico adicionando as espécies que faltam e as denominações das variações de entalpia das etapas de (1) a (6). OBS: níveis de energia estão fora de escala.

Resposta:



(1) $\Delta H(\text{sublimação})$;

(2) $\Delta H(\text{dissociação})$;

(3) $\Delta H(1^{\text{a}} \text{ ionização})$;

(4) $\Delta H(2^{\text{a}} \text{ ionização})$;

(5) $\Delta H(\text{afinidade eletrônica})$;

(6) $\Delta H(\text{formação do retículo cristalino})$.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: A piridina é um composto monobásico muito utilizado em sínteses orgânicas. Sabendo que uma solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) é 0,053% ionizável, determine o pK_b desse composto.

Resposta:

	Py(aq)	+	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\rightleftharpoons$	PyH(aq)	+OH⁻(aq)
I	0,005				0	0
Δ	$-2,65 \times 10^{-6}$				$+2,65 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-6}$
E	$0,005 - 2,65 \times 10^{-6}$				$2,65 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-6}$

$$K_b = \frac{[\text{pyH}][\text{OH}^-]}{[\text{py}]} = \frac{(2,65 \times 10^{-6})^2}{0,005 - 2,65 \times 10^{-6}} = \frac{7,02 \times 10^{-12}}{0,005} = 1,4 \times 10^{-9}$$

$$\text{pK}_b = -\log K_b = 8,85$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Quando uma solução do composto A é adicionada a igual volume de uma solução do composto B contendo o mesmo número de mols, ocorre a reação $A + B \rightarrow C$. Ao fim de 1h, 75% de A reagiram. Calcular a quantidade de A que deixa de reagir ao fim de 2h, se a reação for de 1ª ordem em relação a A e de ordem zero em relação a B .

Resposta:

$$V = k[A]$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\ln 0,25 = \ln 1 - k \cdot 1$$

$$k = 1,386 h^{-1}$$

$$\ln[A] = \ln 1 - 1,386 \cdot 2$$

$$[A] = 0,0625 \text{ mol } L^{-1} \text{ ou } 6,25\%$$

QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Questões	A CORRIGIR
5 ^a	
6 ^a	
7 ^a	
8 ^a	
9 ^a	
10 ^a	
11 ^a	
12 ^a	

RESERVADO À COMISSÃO

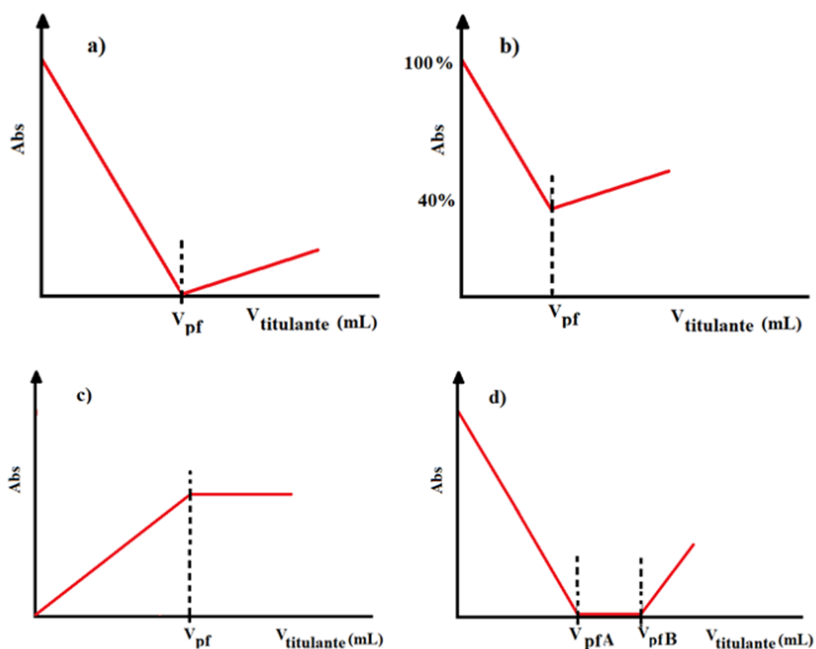
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

5ª Questão: Desenhe os gráficos que representam as curvas de titulação espectrofotométricas para cada caso abaixo, indicando qualquer informação necessária para uma avaliação quantitativa. Considere que a absorção da radiação eletromagnética ocorre em um comprimento de onda qualquer nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).

- (a) A substância a ser titulada absorve fortemente, mas o titulante e o produto absorvem fracamente.
- (b) A absorção total do produto é 40% da absorvância da substância inicial e o titulante absorve fracamente.
- (c) Somente o produto absorve fortemente.
- (d) As espécies A e B são intituladas na sequência. Somente o titulante e a espécie A absorvem fortemente.

Resposta:



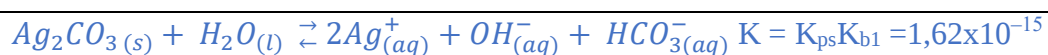
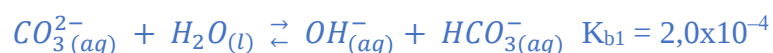
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Calcule a solubilidade do Ag_2CO_3 em solução aquosa com $\text{pH}=7,2$ e escreva todas as reações envolvidas. Considere o sistema ideal e as seguintes constantes de equilíbrio termodinâmicas 25°C : $K_{\text{ps}} = 8,1 \times 10^{-12}$; $K_{\text{a1}} = 4,0 \times 10^{-7}$; $K_{\text{a2}} = 5,0 \times 10^{-11}$.

Resposta:



Como $\text{pH}=7,2$ tem-se $[\text{OH}^-] = 1,58 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,62 \times 10^{-15}}{4(1,58 \times 10^{-7})}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: Um mol de um gás ideal, com capacidade calorífica molar a pressão constante de $5/2R$, inicialmente a 20°C e $1,0\text{ atm}$ de pressão, é transformado para 50°C e $10,0\text{ atm}$ de pressão. Calcule a variação de entropia.

Resposta:

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= 1,0\text{mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln\left(\frac{323\text{K}}{293\text{K}}\right) \\ &\quad - 1,0\text{ mol} \cdot 8,314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln\left(\frac{10,0\text{ atm}}{1,0\text{ atm}}\right)\end{aligned}$$

$$\Delta S = 2,03\text{ J K}^{-1} - 19,14\text{ J K}^{-1}$$

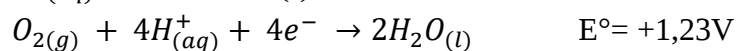
$$\Delta S = -17,11\text{ J K}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: A corrosão do ferro é um conhecido processo eletroquímico que envolve os potenciais padrão de redução a seguir (25°C):



- (a) Calcule a voltagem para a célula padrão baseada na reação de corrosão.
(b) Calcule a voltagem se a reação do item (a) ocorresse em pH= 4 e com todas as outras concentrações mantidas no estado padrão.

Resposta:

(a)



(b)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]^2}{P_{O_2}[H^+]^4}$$
$$E = 1,67 - \frac{8,314(298,15)}{4(96.485)} \ln \frac{1^2}{(0,0001)^4}$$
$$E = 1,43 V$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: O íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ é estável em água ao passo que o íon $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ atua como agente oxidante. **Justifique numericamente** esta observação experimental utilizando os valores de energia de estabilização de campo cristalino (EECC) dos complexos envolvidos nas reações redox. Desconsidere a energia de emparelhamento (P).

Dados:

Espécie	Δ_o (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	24000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10200
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	16750
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	8400

Δ_o = parâmetro de desdobramento

Configuração: $(t_{2g})^x(e_g)^y$

EECC = $[x(-0,4) + y(0,6)]\Delta_o + nP$

Resposta:

Reação considerada:



Cálculo de $\Delta(\text{EECC})$: $\text{EECC}(\text{produtos}) - \text{EECC}(\text{reagentes})$

$$\Delta(\text{EECC}, \text{L} = \text{NH}_3): -8160 \text{ cm}^{-1} + 57600 \text{ cm}^{-1} = 49440 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta(\text{EECC}, \text{L} = \text{H}_2\text{O}): -6720 \text{ cm}^{-1} + 40200 \text{ cm}^{-1} = 33480 \text{ cm}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

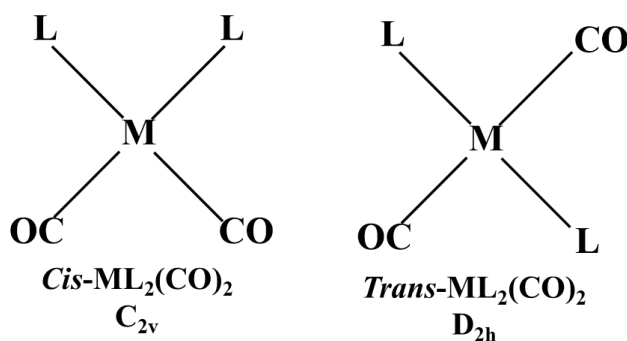
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

10ª Questão: Isômeros geométricos planares do tipo $ML_2(CO)_2$, onde L é um ligante monodentado, podem ser diferenciados por espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho (IV). Para esses isômeros, pede-se:

- (a) os modos vibracionais associados ao ligante CO;
- (b) a atividade dos modos de vibração associados ao ligante CO nos espectros Raman e IV.

Resposta:

(a)



C_{2v} : A_1 e B_1

D_{2h} : A_g e B_{3u}

(b)

C_{2v} : A_1 e B_1 ativos no Raman e no IV

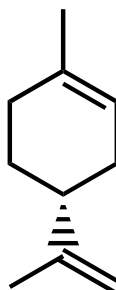
D_{2h} : A_g ativo apenas no Raman; B_{3u} ativo apenas no IV

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: O (+)-limoneno é um composto químico de origem natural que possui inúmeras aplicações e vem recebendo considerável interesse nos últimos anos como uma nova plataforma para o desenvolvimento de materiais orgânicos renováveis. Considerando a estrutura química do (+)-limoneno, responda:

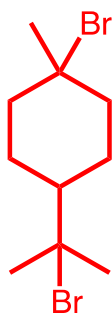
- O tratamento do (+)-limoneno com HBr dá origem a um produto majoritário com fórmula molecular $C_{10}H_{18}Br_2$. Identifique a estrutura deste composto e indique se esta nova molécula é opticamente ativa.
- Apresente os produtos obtidos quando o (+)-limoneno é tratado com O_3 seguido por dimetilsulfeto.



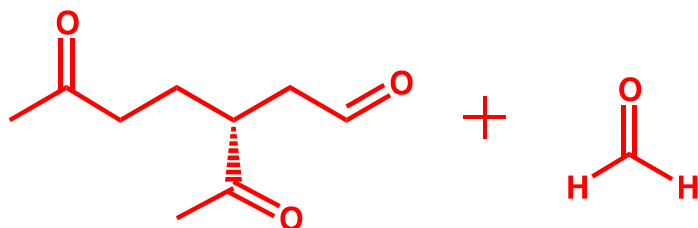
(+)-Limoneno

Resposta:

(a) MOLÉCULA OPTICAMENTE INATIVA



(b)

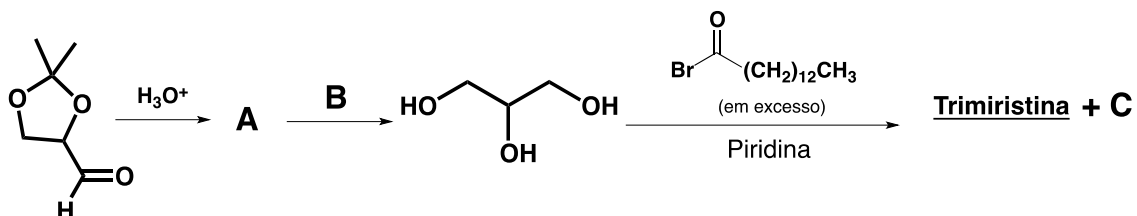


RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

12ª Questão: A trimiristina é um composto de origem natural isolado das sementes da noz-moscada (*Myristica fragrans*). Esta gordura saturada pode ser sintetizada a partir da sequência reacional incompleta representada abaixo:



Para a sequência reacional representada, pede-se:

- os reagentes e/ou produtos (A, B e C) necessários para a representação correta da rota sintética;
- a estrutura química da trimiristina.

Resposta:

