



**EXAME DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (PPGQ-UFC)/2020.2**

DOUTORADO

Data: 13/10/2020

Horário: 14 h

Instruções gerais:

1. A prova consta de dois formulários, sendo:
 - i) **FORMULÁRIO 1:** 04 (quatro) questões de Conhecimentos Gerais em Química. Todas as questões deste formulário são **OBRIGATÓRIAS**;
 - ii) **FORMULÁRIO 2:** 08 (oito) questões de Conhecimentos Específicos em Química. Dentre estas, o(a) candidato(a) deverá responder **APENAS** quatro questões a sua escolha. A opção **CORRIGIR** deve ser selecionada para as quatro questões a serem consideradas.
2. As questões, em ambos os formulários, contêm itens com numerações entre parênteses no início de cada um deles. Cada questão pode apresentar um ou mais itens corretos, de modo que a resposta correta corresponderá ao somatório dos itens corretos.
3. Para efeito de correção, **APENAS** oito questões (quatro de Conhecimentos Gerais e quatro de Conhecimentos Específicos – escolhidas pelo(a) candidato(a)) serão consideradas.
4. A duração da prova é de **4 (quatro) horas**.

Instruções sobre este formulário:

1. Este formulário contém 08 (oito) questões de Conhecimentos Específicos em Química.
2. O(a) candidato(a) deverá responder **APENAS** quatro questões a sua escolha.
3. A opção **CORRIGIR** deve ser selecionada para as quatro questões a serem consideradas.

FORMULÁRIO 2
QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS
(ESCOLHER QUATRO QUESTÕES – INDICAR NA OPÇÃO CORRIGIR)

1. Indicar no campo abaixo o número de se CPF (apenas números)

QUÍMICA INORGÂNICA

2. Com relação ao composto tetraclorometano, é correto afirmar que:

(2) é apolar.

(4) pertence ao grupo pontual D_{4h} .

(8) apresenta apenas quatro modos vibracionais ativos no espectro Raman.

(16) apresenta apenas um modo vibracional ativo na região do infravermelho.

(32) o primeiro sobretom do modo vibracional de estiramento simétrico é ativo no espectro Raman.

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

A) 02

B) 12

C) 30

D) 42

E) 62

F) CORRIGIR

Resolução

Quanto ao composto tetraclorometano, é correto afirmar que:

i) é apolar

ii) o composto pertence ao grupo pontual T_d

iii) apresenta apenas quatro modos vibracionais ativos no espectro Raman

iv) apresenta dois modos ativos no infravermelho

v) será ativo no espectro Raman o primeiro sobretom do modo vibracional de estiramento simétrico (32)

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório correto:

(2) Correto

(4) Errado

(8) Correto

(16) Errado

(32) Correto

Portanto a resposta correta é alternativa D 42

QUÍMICA INORGÂNICA

3. Quanto ao íon Fe^{2+} , é correto afirmar que:

- (2) o termo espectroscópico molecular fundamental é ${}^5T_{2g}$ quando ligado a seis íons cloreto.
(4) o termo espectroscópico molecular fundamental é ${}^1A_{1g}$ quando ligado a seis íons cianeto.
(8) apresenta número de coordenação 5 no íon complexo $[Fe(NH_3)(CN)_5]^{3-}$.
(16) apresenta número de coordenação 4 no íon complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$.
(32) o termo fundamental do íon livre é 4F .

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- A) 06
B) 14
C) 30
D) 48
E) 60
F) CORRIGIR

Resolução

- i) termo fundamental: 5D)
ii) o termo espectroscópico molecular fundamental é ${}^5T_{2g}$ quando ligado a seis íons cloretos
iii) o termo espectroscópico molecular fundamental é ${}^1A_{1g}$ quando ligado a seis íons cianetos
iv) apresenta número de coordenação 6 no íon complexo $[Fe(NH_3)(CN)_5]^{3-}$
v) apresenta número de coordenação 6 no íon complexo $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório correto:

- (2) Correto
(4) Correto
(8) Errado
(16) Errado
(32) Errado

Portanto a resposta correta é alternativa A 06

FÍSICO-QUÍMICA

4. Industrialmente, é possível superar condições termodinâmicas desfavoráveis de uma reação por meio do acoplamento de uma segunda reação termodinamicamente favorável. Considerando a reação de desidrogenação do ciclo-hexano para formar benzeno e sabendo que a energia livre padrão de formação (ΔG_f^0 ($\frac{kJ}{mol}$)) a 298 K é 26,7; 124,3; -32,8 e 68,2 para o ciclo-hexano (líquido), benzeno (líquido), etano e eteno, respectivamente, é correto afirmar que:

- (2) na reação de hidrogenação do eteno, o carbono é oxidado.
 (4) os dados fornecidos mostram que a reação de desidrogenação do ciclo-hexano para formar benzeno é exotérmica.
 (8) o acoplamento da reação de hidrogenação do eteno torna favorável a reação de desidrogenação do ciclo-hexano para formar benzeno.
 (16) não necessitaria de nenhuma técnica para superar as condições termodinâmicas da reação de desidrogenação do ciclo-hexano para formar benzeno, pois a mesma já é favorável.
 (32) considerando o sistema de reações acoplado, desidrogenação do ciclo-hexano para formar benzeno e a reação de hidrogenação do eteno, a energia livre padrão de reação é de aproximadamente -205 kJ/mol.

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

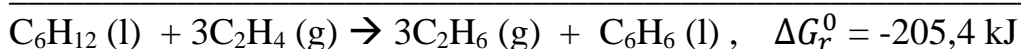
- A) 6
 B) 12
 C) 24
 D) 40
 E) 48
 F) CORRIGIR

Resolução.

i) O NOX do carbono no eteno é -2, enquanto que o NOX do carbono no etano é -3. Portanto sofre redução.

ii) $C_6H_{12}(l) \rightarrow C_6H_6(l) + 3H_2(g)$, $\Delta G_r^0 = 97,6 \text{ kJ/mol}$. Portanto, a desidrogenação do ciclo-hexano não é espontânea termodinamicamente.

iii) A energia livre padrão de reação é negativa.



iv) Os dados fornecidos são de energia livre padrão de formação, para calcular o calor de reação se faz necessário conhecer a variação de entropia, que não é fornecida. No entanto, a reação sugere que a variação de entropia é positiva e que, portanto, a entalpia de reação é superior a energia livre padrão de reação. Portanto, endotérmica.

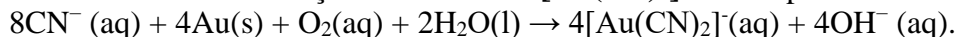
v) Como calculado acima, $\Delta G_r^0 = -205,4 \text{ kJ}$

- (2) Errado
 (4) Errado
 (8) Correto
 (16) Errado
 (32) Correto

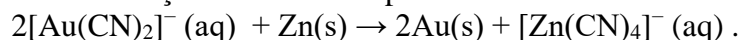
Portanto a resposta correta é alternativa D 40

5. Vários são os estágios no processo de extração de ouro. Um dos passos envolve a dissolução do ouro presente na rocha com uma solução de cianeto de sódio que, sob intensa aeração, forma o íon solúvel $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Posteriormente, com a adição de pó de zinco, o ouro é precipitado. Para os passos expostos é correto afirmar que:

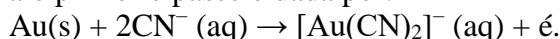
(2) a reação global balanceada de formação o íon solúvel $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ é dada por:



(4) a reação balanceada devido à adição de Zn é dada por:



(8) a semi-reação no catodo para o primeiro passo é dada por:



(16) no processo exposto o ouro precipita na forma de liga metálica com Zn.

(32) o NOX do ouro no íon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ é igual a +3

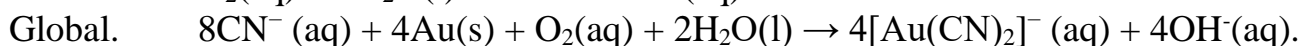
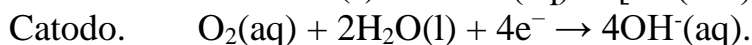
Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- A) 6
- B) 8
- C) 24
- D) 34
- E) 48
- F) CORRIGIR

Resolução.

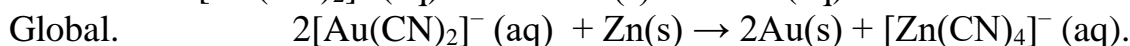
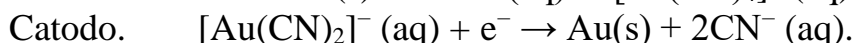
i) É necessário escrever as semi-reações.

- Semi-reações no primeiro passo:



ii)

- Semi-reações no segundo passo:



iii) No cátodo ocorre a redução e não a oxidação.

iv) O Zn é fornecedor de elétrons, portanto sofre oxidação e não forma liga com ouro.

v) O NOX do ouro no íon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ é igual a +1

- (2) Correto
- (4) Correto
- (8) Errado
- (16) Errado
- (32) Errado

Portanto a resposta correta é alternativa A 06

QUIMICA ANALÍTICA

6. Uma alíquota de 10 mL de uma solução ácida desconhecida foi titulada com NaOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando pH-metro. Com base na curva de titulação ilustrada na Figura 1, é correto afirmar que:

- (2) a titulação envolve um ácido fraco divalente.
- (4) o sistema é uma mistura de dois ácidos fortes monovalentes.
- (8) o sistema é uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco.
- (16) o volume gasto na titulação do ácido forte é de aproximadamente 9,0 mL.
- (32) a concentração molar de um dos ácidos é de aproximadamente 0,05 mol L⁻¹.

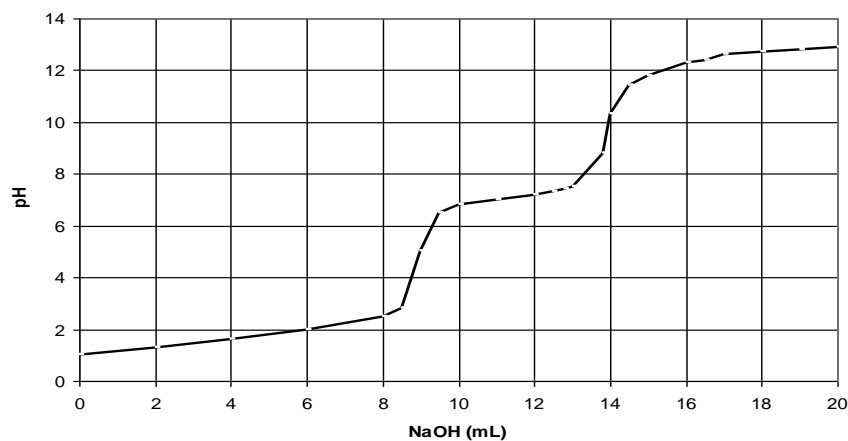


Figura 1. Curva de titulação usando NaOH 0,1 mol L⁻¹

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- a) 14
- b) 22
- c) 30
- d) 50
- e) 56
- F) CORRIGIR

Resolução

i) Desde que os volumes V1 e V2 são diferentes, então temos uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco.

ii) O sistema é uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco monovalentes

iii) Pois V1 é diferente de V2.

iv) O volume gasto na titulação do ácido forte é de aproximadamente 9,0 mL

v) o volume de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gasto no segundo ponto de equivalência é 14,0 - 9,0 = 5,0 mL.

Pela estequiometria Número de mols do ácido (monovalente) = número de mols de NaOH, tal que temos: $5,0 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 0,5 \text{ mmols}$ de ácido

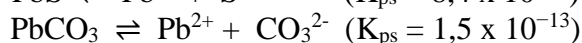
Calculo da concentração do ácido fraco = $0,5 \text{ mmols}/10 \text{ ml amostra} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

- (2) Errado
- (4) Errado
- (8) Correto
- (16) Correto
- (32) Correto

Portanto a resposta correta é alternativa E 56

QUÍMICA ANALÍTICA

7. A presença de concentrações significativas de chumbo em águas naturais é aparentemente paradoxal, dado que tanto seu sulfeto (PbS), quanto seu carbonato (PbCO₃) são altamente insolúveis em água, tal como mostram as reações de precipitação a 25°C.



Assim, devido à ocorrência de chuvas ácidas, diversos lagos têm se tornado fortemente acidificados favorecendo a dissolução do carbonato de chumbo e sulfeto de chumbo em água. Com base nas informações, é correto afirmar que:

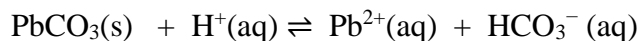
(2) a solubilidade do PbS é aproximadamente $3,0 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$.

(4) em uma água natural (a 25°C), em equilíbrio com os minerais PbS e PbCO₃, ocorre maior dissolução do PbS do que o PbCO₃.

(8) A concentração de Pb²⁺ em águas naturais é, normalmente, bastante pequena (cerca de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Entretanto, a solubilidade do carbonato de chumbo aumenta com o aumento de HCO₃⁻.

(16) dissolvem-se 0,002 mols de Pb(NO₃)₂ em um litro de água, na presença de Na₂CO₃, 0,001 mol L⁻¹. Nessas condições é correto afirmar que não haverá precipitação de PbCO₃.

(32) a concentração de Pb²⁺ em águas naturais (a 25°C) contendo PbCO₃ é, normalmente, bastante pequena (cerca de $3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). O efeito do pH na solubilidade do PbCO₃ em água é controlado pelo equilíbrio abaixo.



Levando em conta o equilíbrio acima, a solubilidade calculada do PbCO₃ em um lago acidificado (em pH = 2) é aproximadamente $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Dados:

$$K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 1,0 \times 10^{-11}$$

$$K_{ps} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- A) 14
- B) 22
- C) 34
- D) 50
- E) 56
- F) CORRIGIR

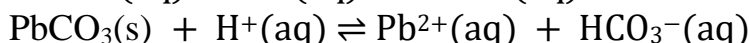
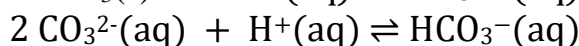
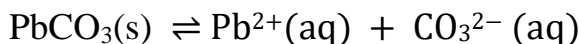
Resolução

i) A solubilidade do PbS é aproximadamente $3,0 \times 10^{-14}$ mol/L

$$S = (K_{ps})^{1/2} = (8,4 \times 10^{-28})^{1/2} = 2,9 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

ii) $K_{ps}(\text{PbS}) < K_{ps}(\text{PbCO}_3)$, então a solubilidade do PbCO_3 é maior que do PbS.

iii) O aumento de HCO_3^- , de acordo com o princípio de Le Chatelier, desloca o equilíbrio:
 $\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ para a esquerda, favorecendo a diminuição da solubilidade do PbCO_3 .



iv) No equilíbrio de precipitação temos: $\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-13}$)

Sendo,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Ocorrerá precipitação se $K_{ps} < [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$. Desde que o produto iônico, $(1,0 \times 10^{-3})(2,0 \times 10^{-3}) > 1,5 \times 10^{-13}$, ou seja $(2 \times 10^{-6}) > 1,5 \times 10^{-13}$. Então, forma-se o precipitado de PbCO_3 .

v)

Temos no equilíbrio: $K_e = K_{ps}/K_{a2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-]$, logo temos:

$K_e = [\text{Pb}^{2+}][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]$, sendo a solubilidade (s) dada por: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$, nas condições:

$$[\text{H}^+] = 10^{-2}, \text{ para } \text{pH} = 2.$$

$$K_e = K_{ps}/K_{a2} = 1,5 \times 10^{-13}/1,0 \times 10^{-11} = 1,5 \times 10^{-2}$$

$$K_e = [\text{Pb}^{2+}][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]$$

$$1,5 \times 10^{-2} = [\text{Pb}^{2+}]^2 / [\text{H}^+]$$

$$1,5 \times 10^{-2} = ([\text{Pb}^{2+}])^2 / 10^{-2}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = (1,5 \times 10^{-4})^{0,5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

(2) Correto

(4) Errado

(8) Errado

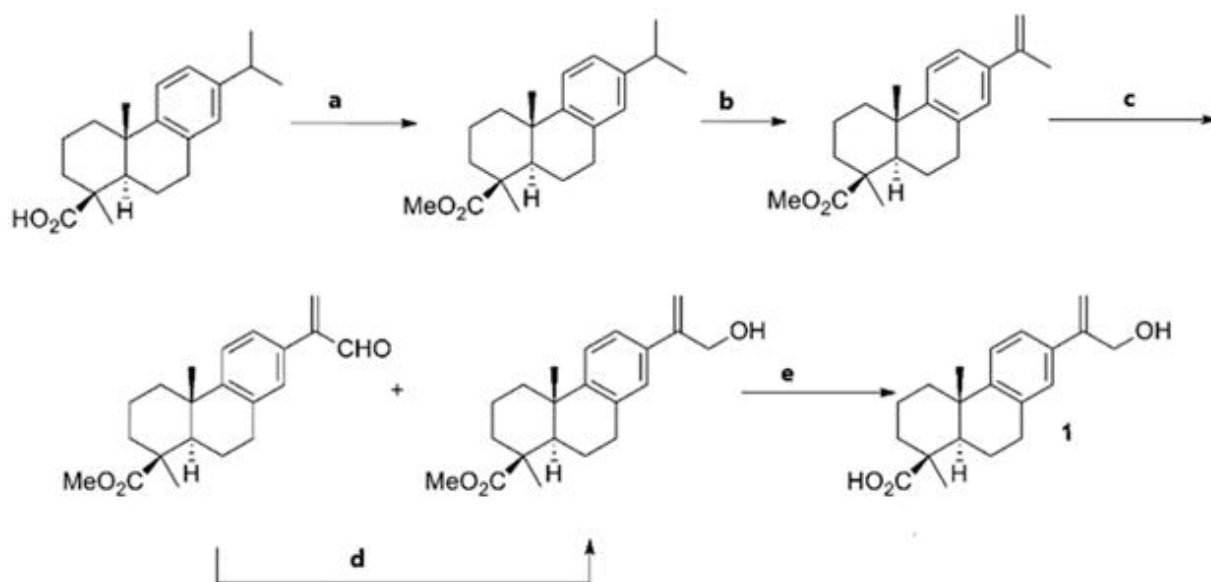
(16) Errado

(32) Correto

Portanto a resposta correta é alternativa C 34

QUÍMICA ORGÂNICA

8. A sequência reacional para a preparação do composto 1 é representada na sequência seguir:



Quanto às etapas envolvidas na semissíntese de **1**, é possível afirmar que:

- (2) a primeira etapa (etapa **a**) pode ser realizada empregando-se LiOH/MeI.
- (4) a segunda etapa (etapa **b**) deve envolver um reagente oxidante.
- (8) a terceira etapa (etapa **c**) deve ser uma oxidação vinílica.
- (16) a quarta etapa (etapa **d**) pode ser realizada empregando-se LiAlH₄.
- (32) a quinta etapa (etapa **e**) envolve um mecanismo de adição seguido de eliminação.

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- A) 22
- B) 28
- C) 38
- D) 42
- E) 46
- F) CORRIGIR

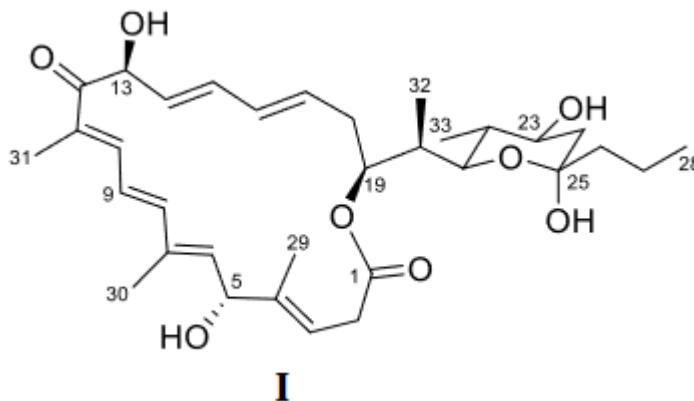
- i) Ocorre a transformação do ácido carboxílico em carboxilato (nucléofilo) pelo LiOH e, em seguida, a reação de substituição nucleofílica com iodeto de metila para a obtenção do éster.
- ii) Há a diminuição do número de hidrogênio nos carbonos envolvidos, caracterizando uma oxidação.
- iii) Ocorre uma oxidação alílica e não vinílica.
- iv) O LiAlH₄ reduziria o aldeído, bem como o éster a álcool. O reagente adequado será NaBH₄.
- v) Reação de hidrólise de éster, a qual envolve inicialmente uma reação de adição de água à carboxila, seguida de eliminação do álcool.

- (2) Correto
- (4) Correto
- (8) Errado
- (16) Errado
- (32) Correto

Portanto a resposta correta é alternativa C 38

QUÍMICA ORGÂNICA

9. O macrolídeo de 20 membros **I** foi isolado de uma bactéria do intestino de formigas.



Quanto à sua estrutura, é possível afirmar que:

- (2) possui Índice de deficiência de hidrogênio igual a oito.
- (4) apresenta as configurações absolutas $5R$, $13S$ e $19S$.
- (8) apresenta as funções cetona, álcool, lactama e hemicetal.
- (16) apresenta, na totalidade, oito centros estereogênicos.
- (32) possui 2^n enantiômeros (n = número de estereocentros).

Considerando apenas as afirmativas verdadeiras, marque a opção que corresponde ao somatório (números entre parênteses) correto:

- A) 12
- B) 20
- C) 24
- D) 30
- E) 48
- F) CORRIGIR

Resolução:

- i) IDH igual a 10, pois além das oito ligações duplas também há mais dois ciclos na molécula.
- ii) Apresenta as configurações absolutas $5R$, $13S$ e $19S$.
- iii) Não existe a função lactama, mas sim lactona.
- iv) Os carbonos C-5, C-13, C-19, C-20, C-21, C-22, C-23 e C-25.

v) Possui 2^n estereoisômeros e não enantiômeros.

(2) Errado

(4) Correto

(8) Errado

(16) Correto

(32) Errado

Portanto a resposta correta é alternativa B 20