



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)/2021.1

DOCTORADO

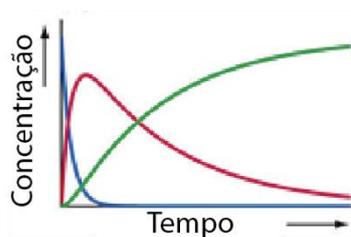
Data: 04/05/2021 Horário: 14h

Instruções gerais:

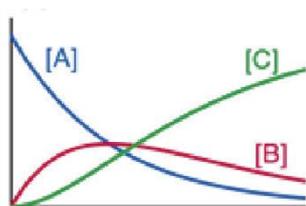
- 1. A prova consta de 12 (doze) questões, sendo quatro questões de Conhecimentos Gerais em Química e oito questões de Conhecimentos Específicos em Química. Dentre as questões de Conhecimentos Específicos, APENAS as quatro questões assinaladas pelo candidato serão consideradas para correção.**
- 2. As 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.**

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

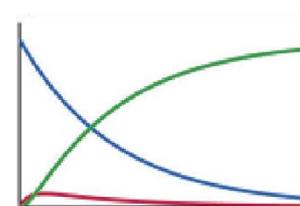
1ª Questão: Em relação a cinética de reações consecutivas (reação química com intermediário B e analisando os gráficos abaixo, marque verdadeiro (V) ou falso (F) (Uma resposta errada anula uma correta):



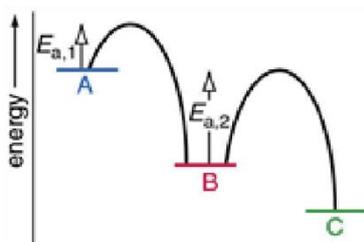
(I)



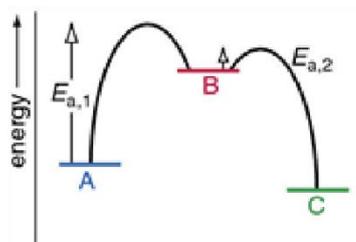
(II)



(III)



(IV)



(V)

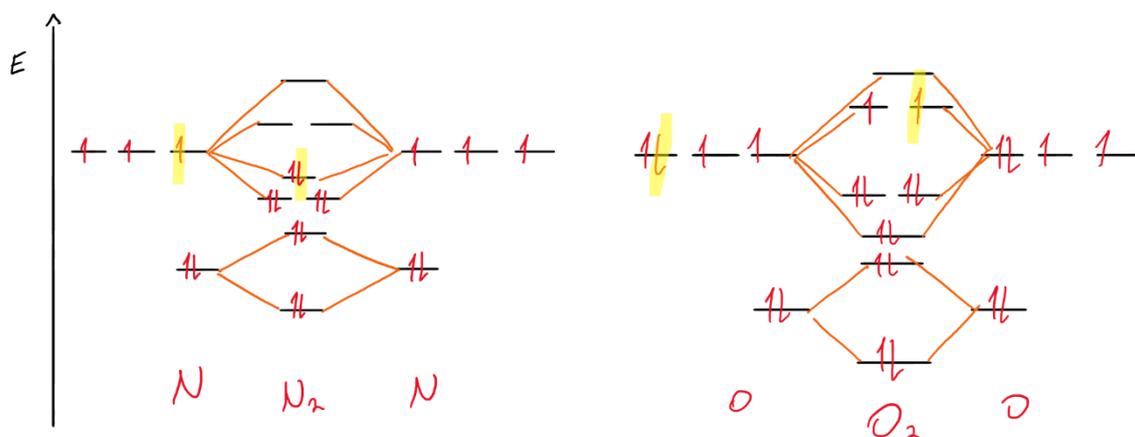
- (V) O gráfico (I) pode ser usado para representar a condição de $k_1 = 10k_2$.
- (V) O gráfico (III) pode ser usado para representar a condição de $10k_1 = k_2$.
- (V) O gráfico (II) pode ser usado para representar a condição de $k_1 = k_2$.
- (V) O gráfico (I) pode ser representado pelo diagrama (IV).
- (F) O gráfico (II) pode ser representado pelo diagrama (V).
- (V) O gráfico (III) pode ser representado pelo diagrama (V).

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: A energia de ionização do O_2 é menor que a energia de ionização do átomo de oxigênio. Curiosamente, a energia de ionização do N_2 é maior que a energia de ionização do átomo de N. Explique essas diferenças utilizando os diagramas de energia dos orbitais moleculares do O_2 e do N_2 .

Resolução:

O elétron mais externo da molécula de N_2 ocupa um orbital π , portanto de menor energia que o elétron mais externo do átomo de N, que ocupa um orbital $2p$, o que faz com que seja necessário uma maior energia para sua remoção. Já na molécula de O_2 , o elétron mais externo ocupa um orbital π^* , de maior energia que o elétron mais externo do átomo de O e, assim, mais fácil de ser removido.



QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão:

Dímero de ácido acético em benzeno está em equilíbrio com ácido acético monomérico a certa temperatura e pressão. Se 15% das moléculas de dímero forem retiradas da solução, o que acontece?

- A) o ponto de congelamento é reduzido
- B) a massa molar do soluto aumenta
- C) o ponto de ebulição da solução aumenta
- D) a massa molar do soluto diminui.

Resposta:

Alternativa D

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Considere uma solução tampão preparada com ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH da solução quando adicionamos $1,0 \text{ mL}$ de HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \text{ L}$ desta solução. (Dado: $\text{pK}_a = 4,76$)

Resposta:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Em $1,0 \text{ mL}$ de HCl temos: $(5,0) \cdot (0,0010) = 0,005 \text{ mol}$ de HCl

A adição de $0,005 \text{ mol}$ de HCl (H^+) na solução irá diminuir a concentração do CH_3COO^- (acetato) e aumentar a concentração de CH_3COOH em $0,005 \text{ mol/L}$.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 - 0,005 = 0,095 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 + 0,005 = 0,105 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log (0,095 / 0,105)$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log 0,9$$

$$\text{pH} = 4,76 - 0,04$$

$$\text{pH} = 4,72$$

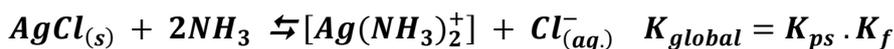
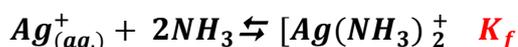
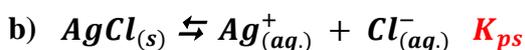
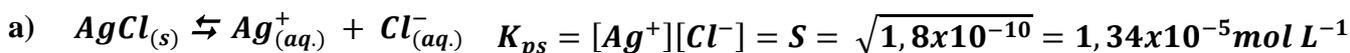
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

5ª Questão:

Calcular a solubilidade de AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$) em:

- água pura, sem considerar os efeitos de hidrólise os íons;
- em uma solução de NH_3 a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sabendo que, da reação da amônia com os íons Ag^+ pode ser formado o complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_f = 1,6 \times 10^7$) da reação da amônia com os íons Ag^+ .

Resposta:



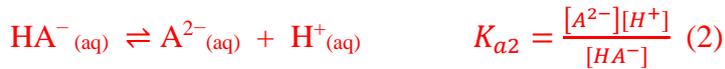
$$1,8 \times 10^{-10} \times 1,6 \times 10^7 = 2,88 \times 10^{-3}$$

$$K_{global} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = S = \sqrt{K_{global} C_{NH_3}^2} = \sqrt{2,88 \times 10^{-3} \cdot (0,2)^2} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Considere a dissociação de um ácido diprótico (H_2A) com uma concentração inicial (C_0) igual a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e constantes de dissociação K_{a1} e K_{a2} iguais a 1×10^{-5} e 1×10^{-12} , respectivamente. Calcule o valor do pH da solução empregando-se as equações de balanço de massa e de carga.

Resposta:



Balço de Massa:

$$C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (3)$$

Balço de Carga:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \quad (4)$$

Como podemos observar, temos 4 equações e 4 incógnitas.

Podemos determinar as concentrações das espécies fazendo aproximações com boa exatidão

Na primeira aproximação podemos desconsiderar os prótons produzidos na segunda dissociação ($K_{a2} = 10^{-12}$):

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-] \quad (\text{Balço de Carga})$$

Assim, considerando-se a equação (1): $K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$

E o Balço de Carga: $K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} [\text{H}^+]^2 = K_{a1} * [\text{H}_2\text{A}]$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} * [\text{H}_2\text{A}] \quad (5)$$

Do Balço de Massa:

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_0 - [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_0 - [\text{H}^+] \quad (6)$$

Combinando (5) e (6), teremos:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} * (C_0 - [\text{H}^+])$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} * (C_0 - [\text{H}^+])}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-5} * (10^{-2} - [\text{H}^+])}$$

Como $[\text{H}^+]$ é muito menor que 10^{-2} , temos que $(10^{-2} - [\text{H}^+]) \approx 10^{-2}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-5} * 10^{-2}}$$

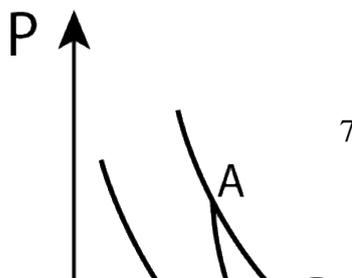
$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-7}}$$

$$[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,5$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: Do ciclo de Carnot abaixo foram obtidos: $V_A = 10\text{L}$, $V_B = 100\text{L}$, $V_C = 477\text{L}$, $V_D = 47,7\text{L}$, $T_q = 500^\circ\text{C}$ e $T_F = 0^\circ\text{C}$ para um mol de gás monoatômico ($\overline{C}_v = (3/2)R$).



- a) Calcule o trabalho total e a eficiência do ciclo de Carnot.
 b) Indique em quais transformações o ΔU , ΔH e ΔS possuem valores nulos. Justifique cada caso.

Resposta:

Item (a):

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

Os trabalhos nas etapas adiabáticas se cancelam, logo a equação pode ser reescrita como:

$$W_T = W_{AB} + W_{CD}$$

$$W_T = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$W_T = 1 \times 8,314 \times 773,15 T \ln \frac{100}{10} + 1 \times 8,314 \times 273,15 \ln \frac{47,7}{477}$$

$$W_T = 14,80 - 5,23$$

$$W_T = 9,57 \text{ kJ}$$

$$\varepsilon = \frac{W_T}{q_q} \times 100 \rightarrow \varepsilon = \frac{9,57}{14,80} \times 100 \rightarrow \varepsilon = 64,7\%$$

Item (b):

$\Delta U = \Delta H = 0$ para as etapas isotérmicas: A-B e C-D.

$\Delta S = 0$ para os processos adiabáticos: B-C e D-A

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: Uma célula de condutância consiste em dois eletrodos, cada um com área de $4,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, separados por 0,020 m. A resistência da célula quando preenchida com uma solução de KNO_3 $6,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ é igual a 26,7 Ω . Qual é a condutividade molar da solução?

Resposta:

$$i) R = \rho \frac{l}{A}$$

$$26,7 \Omega = \rho \frac{0,020 m}{4,2 \times 10^{-4} m^2}$$

$$\rho = 0,561 \Omega m$$

$$ii) \rho = \frac{1}{\kappa}$$

$$\kappa = 1,78 \Omega^{-1} m^{-1}$$

$$iii) \Lambda = \frac{\kappa}{[KNO_3]}$$

$$\Lambda = \frac{1,78 \Omega^{-1} m^{-1}}{6,3 \times 10^{-4} mol \cdot 10^3 m^{-3}}$$

$$\Lambda = 2,82 \Omega^{-1} mol^{-1} m^2$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: Em uma aula prática sobre compostos de coordenação, um estudante recebe dois frascos: no frasco A tem uma etiqueta com a indicação $Fe^{2+} + CN^-$ e no frasco B a indicação $Fe^{2+} + H_2O$. Explique como o estudante poderia diferenciar os dois compostos usando a espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta visível. Explique em termos de transições d-d, apresentando as mesmas, bem como a fórmula estrutural para cada composto.

Resposta:

Fe^{2+} : d^6

A: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: campo forte, pelo menos 3 transições d-d (permitida por spin) possíveis e/ou MLCT

B: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: campo fraco, 1 transição d-d (permitida por spin) possível

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

10ª Questão: Apresente a representação irreduzível para cada tabela a seguir:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2
D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_2	4	0	0	2	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_3	7	-1	-1	-1	-1

Resposta:

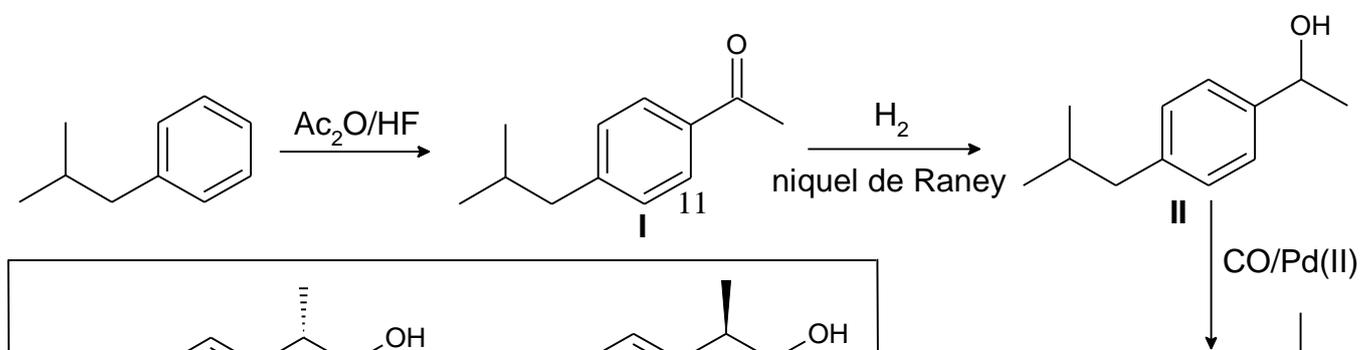
$$T_d: \Gamma_2 = A_1 + T_2$$

$$D_{2h}: \Gamma_2 = A_1 + B_1 + E$$

$$C_{4v}: \Gamma_2 = A_2 + B_1 + B_2 + 2E$$

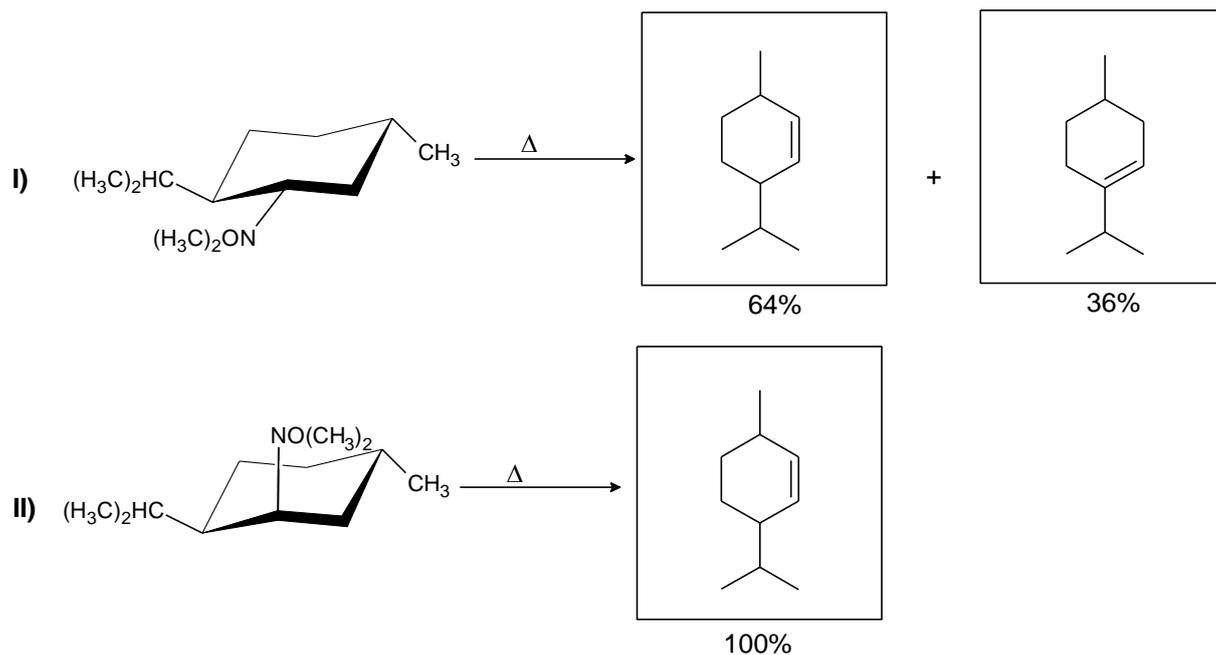
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: O anti-inflamatório ibuprofeno pode ser produzido via rota sintética mostrada abaixo. Além disso, sabe-se que o (+)-ibuprofeno é bem mais ativo que o (-)-ibuprofeno.



Respostas:

a)



b) O mecanismo de eliminação intramolecular (E_i) envolvido, passa pela formação de um estado de transição com um anel de cinco membros. No esquema **II**, somente o carbono metilênico, adjacente ao grupo óxido de amina, possui um hidrogênio espacialmente arranjado (H_{eq}) para formar o estado de transição e ser eliminado, gerando um produto regioespecífico.

