



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química
Caixa Postal 6021 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)/2020.1

MESTRADO

Data: 14/11/2019 Horário: 14 h

Instruções gerais:

- 1. A prova consta de 8 (oito) questões.**
- 2. A duração da prova é de 4 (quatro) horas.**
- 3. Cada questão deve ser respondida na própria folha (frente e verso) do enunciado. Não serão corrigidas questões fora do espaço reservado às respostas.**
- 4. Somente serão corrigidas as questões respondidas à caneta.**
- 5. A questão redigida em inglês poderá ser respondida em português.**
- 6. Para efeito de consulta, há material suplementar no final da prova.**
- 7. Será permitido o uso de calculadora.**
- 8. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.**
- 9. 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

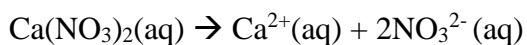
CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

1ª Questão: Calcule a pressão de vapor de uma solução contendo 16,728 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e 16,686 g de H_2O a 328 K. Considere a dissolução completa do soluto e a pressão de vapor da água pura a 328 K igual a 118,10 Torr.

RESPOSTA



1 mol do sal \rightarrow 3 mol de íons (dissolução completa)

$$16,728\text{g} / 164\text{ g mol}^{-1} = 0,102\text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 3 = 0,306\text{ mol de íons}$$

$$16,686\text{g de água} = 0,927\text{ mol de } \text{H}_2\text{O}$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{Total}}} = \frac{0,927}{0,927 + 0,306} = 0,7518$$

$$P_{\text{solução}} = \chi_{\text{solvente}} \times P_{\text{solvente}}^{\circ} = 0,7518 \times 118,1 = 88,6\text{ torr}$$

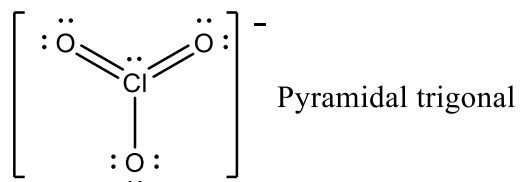
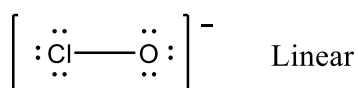
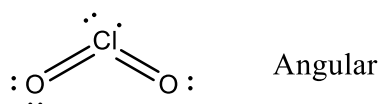
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

2ª Questão: Choose the correct answer regarding the molecular geometry of the following species ClO_2 , ClO^- , and ClO_3^- , respectively.

- A) Linear; linear; and trigonal pyramidal
- B) Linear; linear and trigonal planar
- C) Angular; linear and trigonal pyramidal
- D) Angular; linear and T-shaped
- E) Angular; linear and trigonal planar

RESPOSTA



- c) Angular; linear and trigonal pyramidal

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

3ª Questão: Um estudante classificou as substâncias ou misturas de substâncias de acordo com o pH e preencheu a Tabela 1. Aponte os erros dessa tabela, e preencha a Tabela 2 com os valores corretos. Os erros podem estar em quaisquer das colunas.

Tabela 1

Item	Sistema	pH	pOH	Solução
A	H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	1,3	12,7	ácida
B	10 mL HCl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 10 ⁻³ mol L ⁻¹	≥11, 6	≤ 2,4	tampão
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50mL NaCH ₃ COO 0,01 mol L ⁻¹	4,8	9,2	ácida
D	KCl 0,1 mol L ⁻¹	≤ 7	≥ 7	ácida

Dados:

pK_a Acido Acético = 4,8 a 25°C

Tabela 2

Item	Sistema	pH	pOH	Solução
A	H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹			
B	10 mL HCl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 10 ⁻³ mol L ⁻¹			
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50mL NaCH ₃ COO 0,01 mol L ⁻¹			
D	KCl 0,1 mol L ⁻¹			

SOLUÇÃO:

Erros

Item	Sistema	pH	pOH	Solução
A	H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	1,3	12,7	ácida
B	10 mL HCl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 10 ⁻³ mol L ⁻¹	≥11, 6	≤ 2,4	tampão
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50mL NaCH ₃ COO 0,01 mol L ⁻¹	4,8	9,2	ácida
D	KCl 0,1 mol L ⁻¹	≤ 7	≥ 7	ácida

Tabela corrigida

Item	Sistema	pH	pOH	Solução
A	H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	1,0	13,0	ácida
B	10 mL HCl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 10 ⁻³ mol L ⁻¹	10,4	3,6	básica
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50mL NaCH ₃ COO 0,01 mol L ⁻¹	4,8	9,2	tampão
D	KCl 0,1 mol L ⁻¹	7	7	neutra

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

4ª Questão: A concentração inicial de um fármaco, presente em um medicamento, é de $5,0 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$. Após 10 meses, a sua concentração é de $4,5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$. Para este medicamento, o prazo de validade é definido como sendo o tempo necessário para a concentração do fármaco cair para 90% de sua concentração inicial. Considerando que a reação de decomposição do fármaco segue uma cinética de primeira ordem, calcular o prazo de validade deste medicamento, em meses.

RESPOSTA

Equação da cinética de primeira ordem

$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -kt$$

Cálculo da constante de velocidade

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{C(t)}{C(0)}$$

$$k = -\frac{1}{10} \ln \frac{4,5 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} \rightarrow k = 0,01 \text{ meses}^{-1}$$

Cálculo do prazo de validade

$$t = -\frac{1}{0,01} \ln \frac{0,90 \times 5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} \rightarrow t = 10,54 \text{ meses.}$$

RESERVADO À COMISSÃO

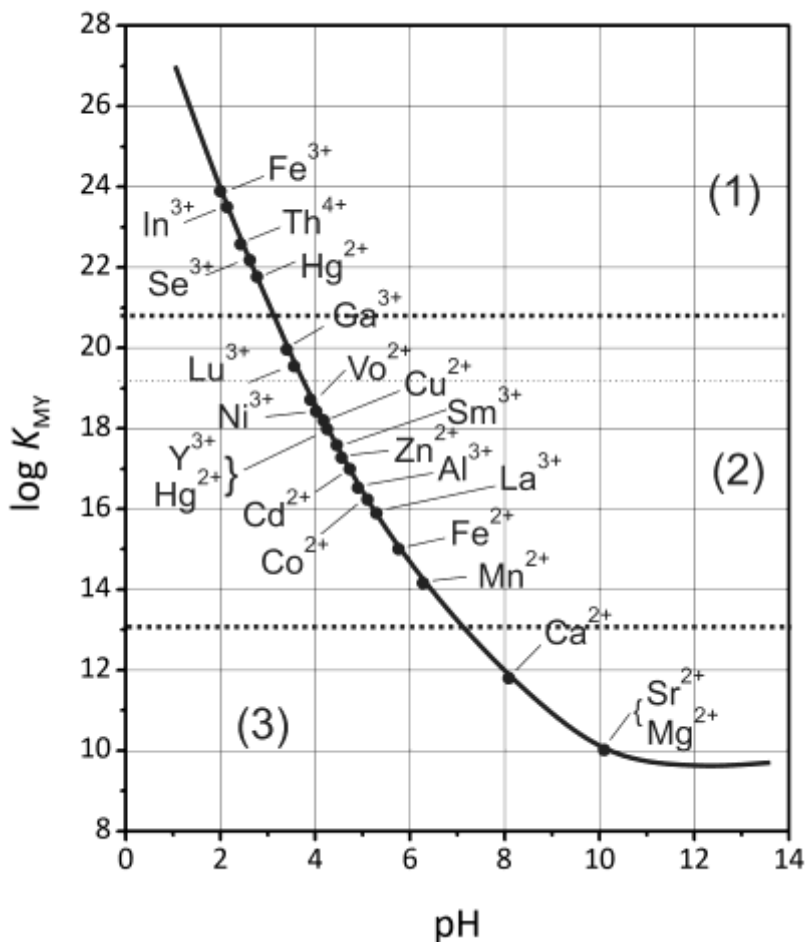
CÓDIGO:

5ª Questão: A figura a seguir mostra o pH mínimo em que diferentes íons metálicos podem ser efetivamente titulados com EDTA (ácido etilenodiamino tetracético). Os pontos da curva representam o pH para o qual a constante de formação condicional ($K' = 10^6$) é mínima para se observar o ponto de equivalência da titulação. O grupo 1 representa íons que podem ser titulados em $\text{pH} < 4$, ao passo que o grupo 2 pode ser titulado em pH de 4 a 7 e o grupo 3 para $\text{pH} > 7$. De acordo com figura, métodos seletivos de titulação com EDTA podem ser desenvolvidos, somente com o controle do pH . No caso da determinação de Fe^{3+} e Ca^{2+} em uma amostra de água natural, contendo ambos os íons, o seguinte método foi empregado:

i) um analista titulou uma alíquota de 50 mL de amostra de água (em $\text{pH} = 1$) com 10 mL de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

ii) uma alíquota de 50 mL de água foi titulada com 17 mL de EDTA ($\text{pH} = 10$).

Empregando os dados informados, determine as concentrações dos íons Fe^{3+} e Ca^{2+} (em mg L^{-1}) na amostra de água.



RESPOSTA

Determinação de Fe^{3+}

Estequiometria com Fe^{3+} , de acordo com a reação:

mmol gastos EDTA (pH = 1) = 10 mL x 0,10 mol L⁻¹ = 1,0 mmol.

Cálculo em mg L⁻¹, Fe (56 g mol⁻¹)

1,0 mmol Fe^{3+} = 56 mg

C (mg L⁻¹) = 56 mg/0,05L = 1120 mg L⁻¹

Determinação de Ca^{2+}

Estequiometria com Ca^{2+} , de acordo com a reação:

mmol gastos EDTA (pH = 10) = 17 mL x 0,10 mol L⁻¹ = 1,7 mmol.

Cálculo em mg L⁻¹, Ca (40 g mol⁻¹)

1,7 mmol Ca^{2+} = 68 mg

C (mg L⁻¹) = 68 mg/0,05L = 1360,0 mg L⁻¹

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

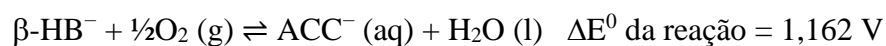
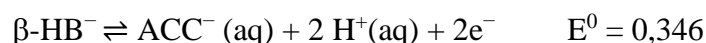
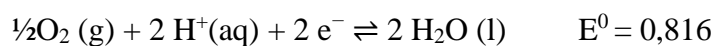
6ª Questão: Água e o íon acetoacetato (ACC^-) são produtos da oxidação do íon β -hidroxibutirato ($\beta-HB^-$). A partir dos dados listados no quadro abaixo, calcule, para a temperatura de 25 °C e para de 1 bar de pressão de oxigênio, a razão entre as concentrações dos íons ACC^- e $\beta-HB^-$ no equilíbrio. A reação de oxidação do íon β -hidroxibutirato é: $\beta-HB^- (aq) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightleftharpoons ACC^- (aq) + H_2O (l)$.

Reação de eletrodo	E^0 / V (a 25 °C em pH 7)*
$\frac{1}{2} O_2 (g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O (l)$	0,816
$ACC^- (aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \beta-HB^- (aq)$	-0,346

* Os valores de potencial correspondem ao estado padrão bioquímico em pH = 7.

RESPOSTA

Reação da Global



Cálculo da razão $[ACC^-] / [\beta-HB^-]$ no equilíbrio

$$\frac{0,0591}{2} \log \frac{[ACC^-]}{[\beta-HB^-] P_{O_2}} = \Delta E^0$$

$$\log \frac{[ACC^-]}{[\beta-HB^-]} = \frac{1,162}{0,02955} = 39,32$$

$$\frac{[ACC^-]}{[\beta-HB^-]} = 2,089 \times 10^{39}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

7ª Questão: O manganês forma 3 íons complexos hexacoordenados com o íon cianeto, com cargas -5, -4 e -3. Apresente as fórmulas dos três íons e indique as propriedades magnéticas (paramagnético ou diamagnético) dos mesmos.

RESPOSTA

Metal: $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-3}$ – Paramagnético

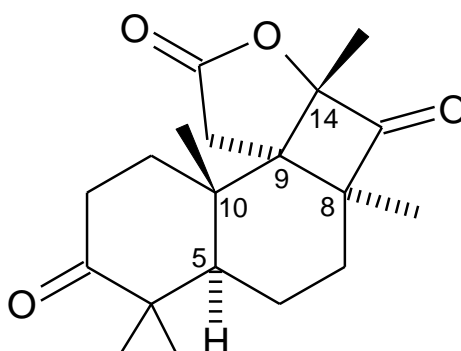
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$ – Paramagnético

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-5}$ – Diamagnético

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

8ª Questão: O composto abaixo foi isolado recentemente como um terpenoide de esqueleto carbônico (C₁₉) incomum, a partir de esponjas marinhas *Stelletta sp.* Sabendo-se que o composto apresenta a estereoquímica mostrada na estrutura, responda o que se pede (Ref. DOI:10.1021/acs.jnatprod.9b00824):



a) Utilizando os descritores estereoquímicos *R/S*, assinale com X o item que apresenta a sequência correta de estereoquímica dos centros estereogênicos.

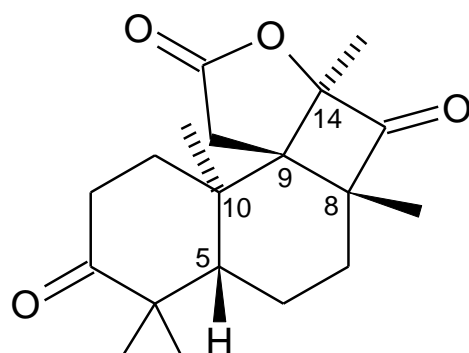
- A) 5*R*, 8*S*, 9*S*, 10*R*, 14*S*
- B) 5*S*, 8*R*, 9*S*, 10*S*, 14*R*
- C) 5*R*, 8*S*, 9*R*, 10*R*, 14*R*
- D) 5*S*, 8*S*, 9*R*, 10*S*, 14*R*
- E) 5*R*, 8*S*, 9*R*, 10*S*, 14*S*
- F) 5*S*, 8*S*, 9*S*, 10*R*, 14*S*

b) Mostre a estrutura do enantiômero do terpenoide com a correta estereoquímica.

RESPOSTA

a) **Alternativa E:** $5R, 8S, 9R, 10S, 14S$

b)



Material Suplementar

Fórmulas, constantes, unidades e conversões		
$\chi_i = \frac{n_i}{n_{Total}}$	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [C_{produtos}]_i^{\delta_i}}{\prod_i [C_{reagentes}]_i^{\delta_i}}$	$1A = 1 C s^{-1}$
$P_{solução} = \chi_{solvente} \times P_{solvente}^0$	$\mu_S = \sqrt{[N(N+2)]}$	$R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$
$H = U + PV$	$C(t) - C(0) = -kt$	$F = 96.485 C mol^{-1}$
$q = i \times t$	$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(0)} = kt$	$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -kt$
$pH = pK_a + \log \frac{[base conjugada]}{[ácido]}$		