



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**

DOCTORADO

Data: 14/11/2019 Horário: 14 h

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:

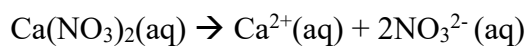
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

1ª Questão: 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)

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

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

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

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

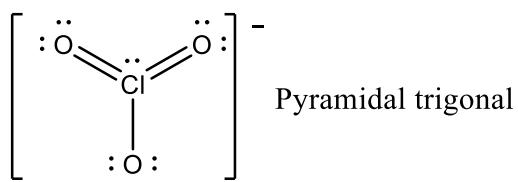
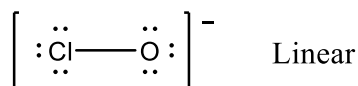
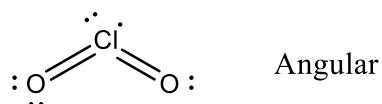
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

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



- c) Angular; linear and trigonal pyramidal

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

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 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	≥11,6	≤ 2,4	tampão
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50 mL 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 1,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ + 5 mL NaOH 1,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹			
C	50 mL CH ₃ COOH 0,01 mol L ⁻¹ + 50 mL NaCH ₃ COO 0,01 mol L ⁻¹			
D	KCl 0,1 mol L ⁻¹			

RESPOSTA

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 + 50 mL 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 + 50 mL 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:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

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

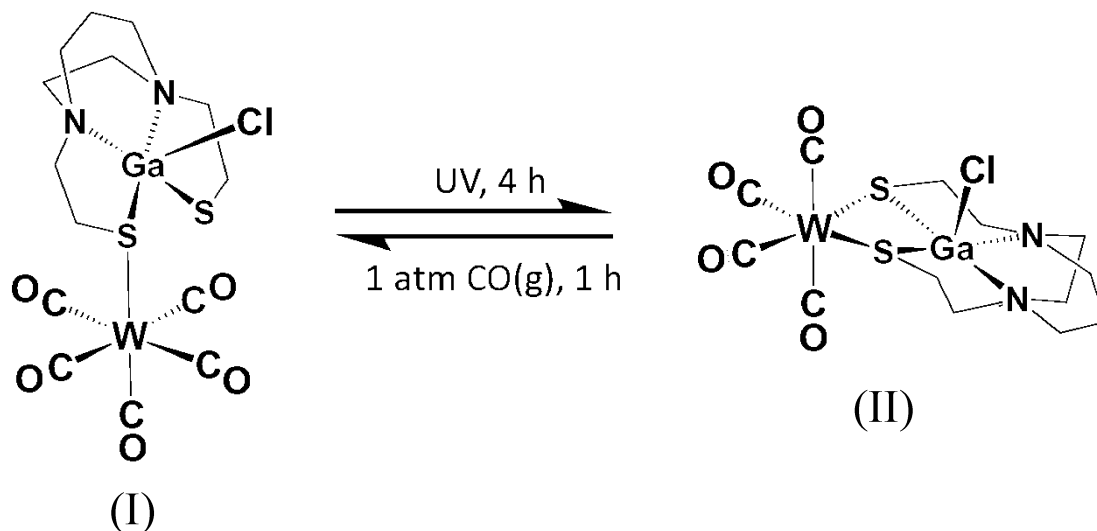
$$t = -\frac{1}{0,01} \ln \frac{0,90 \times 5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} \rightarrow t = 10,54 \text{ meses.}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

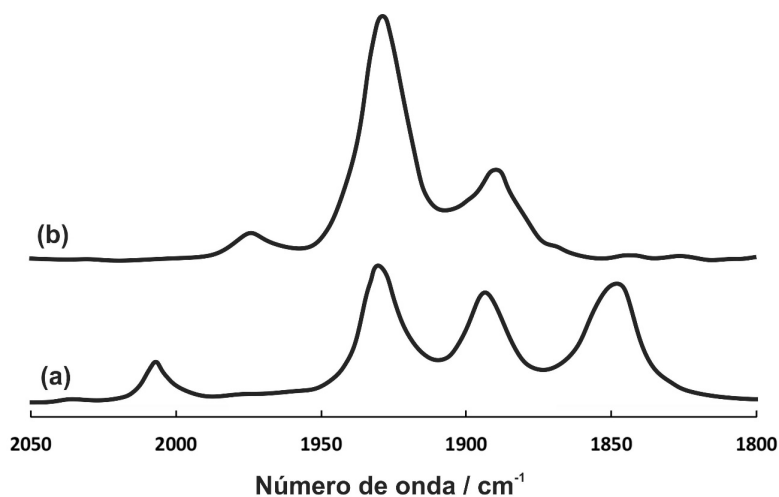
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

5ª Questão: Considere a reação abaixo:



X. M. Yang, A. Lunsford, M. Y. Darensbourg. *Inorganics* 7 (2019) 115.

Os espectros dos compostos I e II são apresentados na figura abaixo, mostrando as bandas referentes as vibrações das ligações C≡O:



Utilizando a teoria de grupo, associe os espectros (a) e (b) aos compostos I e II. Considere os átomos de enxofre como uma esfera.

RESPOSTA

O composto (I) pertence ao grupo pontual C_{4v} e o composto (II) C_{2v} , portanto, apresentam, respectivamente, 3 (b) e 4 (a) bandas ativas no infravermelho para a vibração da ligação $C\equiv O$.

O composto I pertence ao grupo pontual C_{4v} . Portanto as representações redutíveis e irreduzíveis, relativo aos ligantes CO, são:

C_{4v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ	4	0	2	2

$\Gamma = 2A_1 + E$ (3 bandas ativas no infravermelho)

O composto II pertence ao grupo pontual C_{2v} . Portanto as representações redutíveis e irreduzíveis, relativo aos ligantes CO, são:

C_{2v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	5	1	1	3	1

$\Gamma = 2A_1 + B_1 + B_2$ (4 bandas ativas no infravermelho)

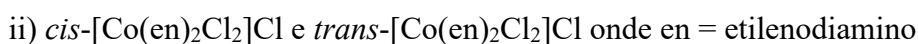
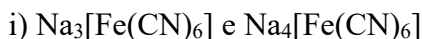
Portanto, o espectro **b** corresponde ao composto I e o espectro **a** corresponde ao composto II

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

6ª Questão: Dados os seguintes pares de compostos:

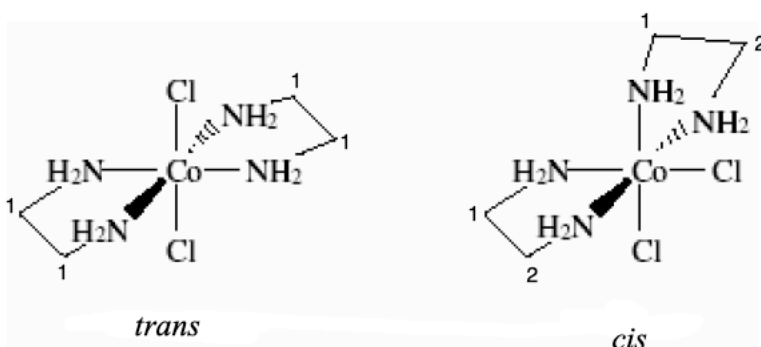


Você dispõe das seguintes técnicas para diferenciar cada par de compostos: análise térmica, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Indique a técnica mais adequada para a distinção entre os compostos de cada par, *justificando o resultado esperado para cada um*.

RESPOSTA

i) Infravermelho: Como o Fe(II) apresenta efeito *backbonding* com o cianeto mais pronunciado do que o Fe(III), a ordem de ligação C-N é maior no $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ do que no $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Portanto a ν_{CN} no $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ será observada em região de mais alta energia do que no $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

ii) RMN: O isômero *trans* os hidrogênios (ligados aos carbonos) são todos equivalentes, apresentando apenas um sinal no espectro de RMN ^1H (ou ^{13}C), enquanto que o isômero *cis* possui dois grupos de hidrogênio, apresentando, portanto, dois sinais.



iii) Análise térmica: analisando o percentual de perda de massa, observa-se um maior percentual referente a perda de água de hidratação para o composto $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (41,8%) do que para o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (25,2%).

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: A partir do conceito matemático de entalpia, mostre que $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ para um gás ideal à temperatura constante.

RESPOSTA

$$H = U + PV = U + nRT$$

Diferenciando em relação ao volume mantendo a temperatura constante, temos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + nR \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: O cromo é frequentemente galvanizado em outros metais e até mesmo em plásticos para produzir uma aparência metálica brilhante. Quantos gramas de cromo seriam depositadas a partir de uma solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ quando 10 amperes de corrente elétrica fluem através da célula eletrolítica por 2,70 horas?

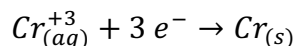
RESPOSTA

$$2,70h \times \frac{3600 s}{1,0 h} = 9720 s$$

$$1,0 A \times \frac{1,0 C}{1,0 s} \times 9720 s = 9720 C \times 10 = 97200 C$$

$$\frac{1,0 \text{ mol } e^-}{96485 C} \times 97200 C \approx 1,007 \text{ mol } e^-$$

Cada Cr^{+3} requer 3 elétrons para se tornar um átomo de cromo:



$$\frac{1,0 \text{ mol Cr}}{3,0 \text{ mol } e^-} \times 1,007 \text{ mol } e^- \approx 0,3356 \text{ mol Cr}$$

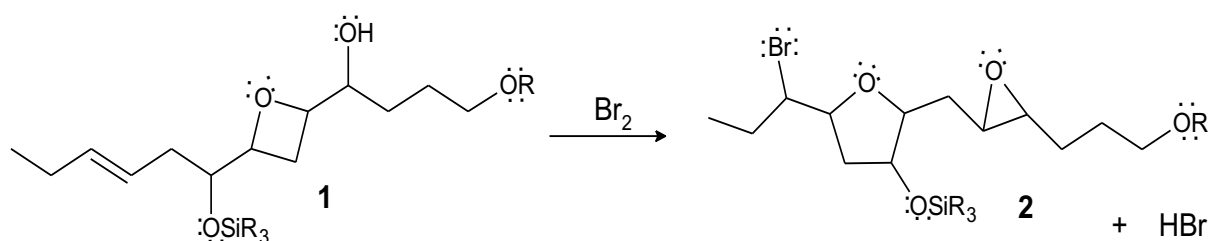
$$\frac{51,996g \text{ Cr}}{1,0 \text{ mol Cr}} \times 0,3356 \text{ mol Cr} \approx \mathbf{17,5g \text{ Cr}}$$

RESERVADO À COMISSÃO

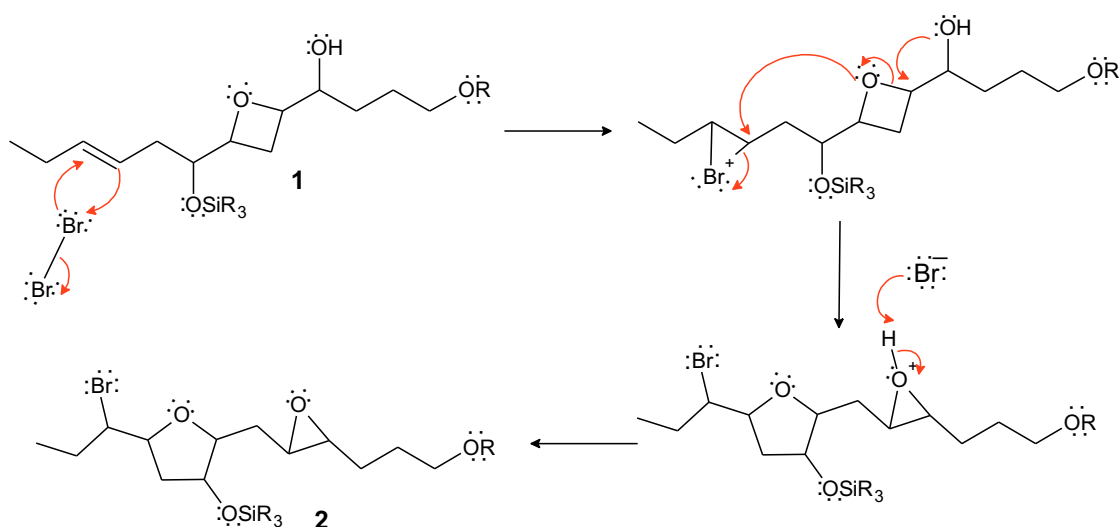
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

9ª Questão: A reação abaixo foi investigada na síntese do produto natural laureatina, que apresenta potente atividade inseticida contra mosquitos. De acordo com a reação, a substância **1** foi tratada com uma fonte de bromo eletrofílico (Br_2) e o produto isolado foi o epóxido **2** (*J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7883-7890). Mostre o mecanismo que justifica a transformação ocorrida.

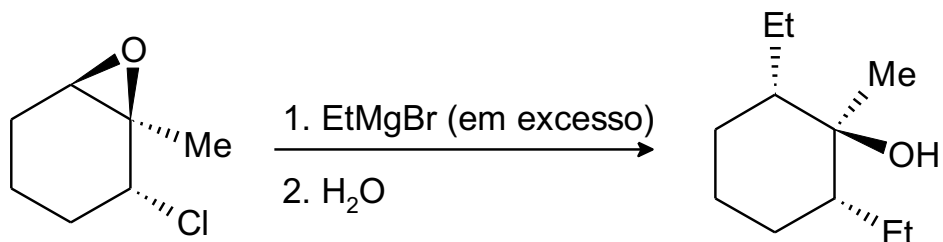


RESPOSTA



QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

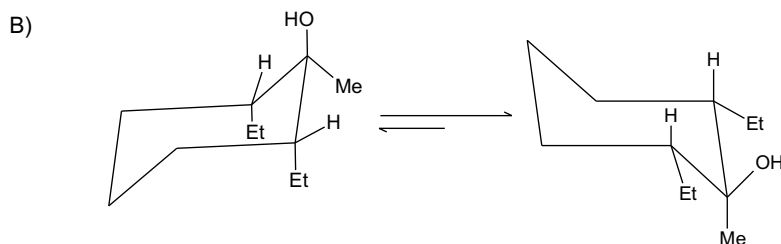
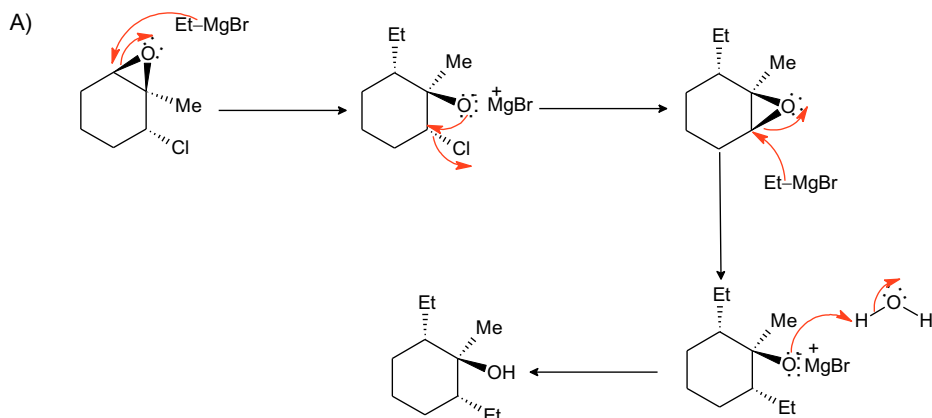
10ª Questão: Dada a reação:



a) Considerando os aspectos estereoquímicos envolvidos, mostre o mecanismo que justifica a transformação acima.

b) Mostre o equilíbrio das duas conformações em cadeira do produto em questão e indique qual o conformero mais estável.

RESPOSTA



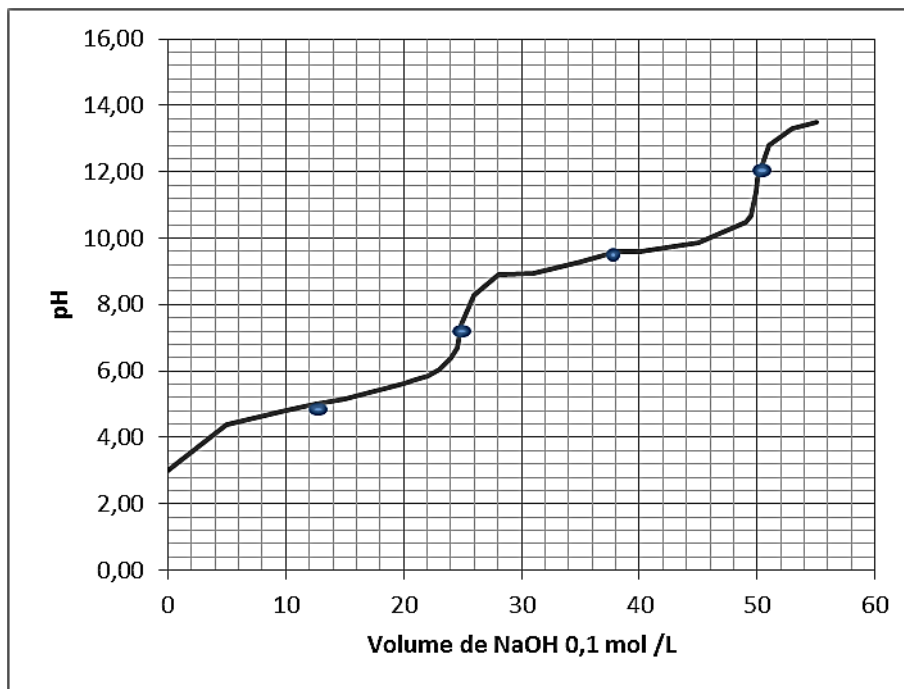
Mais estável

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

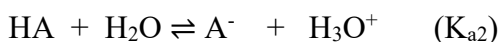
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

11ª Questão: Aminoácidos são constituintes das proteínas e têm um grupo ácido carboxílico (-COOH), um grupo básico amina (-NH₂) e um grupo substituinte variável (- R): NH₂CHR₁COOH. São considerados ácidos polipróticos e anfipróticos. A estrutura resultante em meio aquoso, com cargas positivas e negativas, é chamada de *zwitterion*, o qual se comporta como um anfólito. Na molécula protonada do aminoácido em questão, os valores de pH representam os valores de pK_a dos grupos ácidos. O pH no qual o *zwitterion* predomina é denominado ponto isoelétrico (PI). O PI representa os valores médios de pK_a do aminoácido onde as concentrações de cargas são iguais. Considere os equilíbrios envolvidos na titulação do aminoácido no qual predomina, no equilíbrio, as espécies: *zwitterion*, HA, cátion (H₂A⁺) e ânion (A⁻).



DADOS:

No equilíbrio:



Com base nas informações e no gráfico acima:

- determine o pH no ponto isoelétrico (usando a curva de titulação)
- demonstre que $\text{pH} (\text{PI}) = 1/2(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

RESPOSTA

a) $pK_{a1} = 4,8$ e $pK_{a2} = 9,6$; pH no PI igual a 7,2

b) No ponto isoelétrico, as concentrações de cargas positivas e negativas são iguais, tal que

$$[H_2^+A] = [A^-]$$

Fazendo $[H_2^+A] = [A^-]$

$$[HA][H_3O^+] / K_{a1} = K_{a2} [HA] / [H_3O^+]$$

$[H_3O^+]^2 = K_{a1} \times K_{a2}$ (aplicando $-\log$ em ambos termos), temos

$$2pH = pK_{a1} + pK_{a2}$$

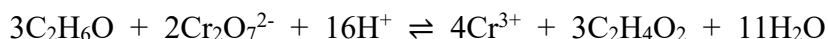
$$pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$$

RESERVADO À COMISSÃO

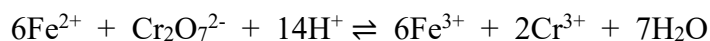
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

12ª Questão Uma alíquota de 5,00 mL de uma cachaça foi diluída em água para 1,00 L em um balão volumétrico. Uma alíquota de 25,0 mL desta solução diluída da bebida foi destilada, sendo o destilado recolhido em 50,0 mL de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,0200 mol L^{-1} . Este volume foi aquecido, sendo o etanol oxidado quantitativamente a ácido acético segundo a reação abaixo:



Após o resfriamento desta solução, uma alíquota de 20,0 mL da solução de Fe^{2+} 0,1253 mol L^{-1} foi transferida para um erlenmeyer, sendo então o excesso de Fe^{2+} titulado com a solução padrão de $K_2Cr_2O_7$, empregando-se como indicador o sal de bário do ácido difenilaminossulfônico. Sabendo-se que foram gastos 7,46 mL deste titulante, calcule a percentagem (m/v) de etanol na cachaça.



I) n (total) de $Cr_2O_7^{2-}$:

$$nCr_2O_7^{2-} = (50,00 + 7,46) \text{ mL} \times 0,020 \text{ mol.L}^{-1} = \mathbf{1,1492 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}}$$

II) n consumidos pelo Fe^{2+} na titulação, respeitando a estequiometria no ponto de equivalência:

$$nFe^{2+} = 6 \times nCr_2O_7^{2-} = 20,0 \text{ mL} \times 0,1253 \text{ mol.L}^{-1} / 6 = \mathbf{0,4176 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}}$$

III) n consumidos de $Cr_2O_7^{2-}$ pelo etanol:

$$(1,1492 - 0,4176) \text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-} = \mathbf{0,73153 \text{ mmol}}$$

IV) Logo, considerando a estequiometria da reação entre o etanol e o $Cr_2O_7^{2-}$:

$$nC_2H_6O = 3/2 \times nCr_2O_7^{2-} = 3/2 \times 0,73153 = \mathbf{1,0972 \text{ mmol}}$$

Logo, a massa de C_2H_6O é:

$$V) m_{C_2H_6O} = (1,0972 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 46,07 \text{ (g mol}^{-1}) = \mathbf{0,05055 \text{ g}}$$

Com isso, e levando em conta a diluição, % C_2H_6O na bebida é:

$$\%C_2H_6O = \frac{0,050552\text{g} \times 100}{5,00 \text{ mL} \times \frac{25,00 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}} = \mathbf{40,44 \%}$$