



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Caixa Postal 12.200 – Tel. (085)3366.9981  
CEP – 60.450-970 – Fortaleza - Ceará - Brasil

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (PPGQ-UFC)/2014.1**

**Data: 09/12/2013**

**Horário: 14H00**

**Instruções gerais:**

- 1. A prova consta de 08 (oito questões).**
- 2. A duração da prova é de 3 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. Só serão consideradas as provas realizadas a caneta.**
- 5. Será permitido consulta à tabela periódica, em anexo.**
- 6. Será permitido o uso de calculadora.**
- 7. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.**
- 8. O nome do candidato deverá ser preenchido apenas na primeira folha. Os outros espaços são reservados à comissão da seleção.**

**NOME DO CANDIDATO:**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**1ª Questão:** Considere o íon complexo  $[\text{MnLn}]^{2+}$ , em que  $L = \text{Cl}^-$  e  $\text{CN}^-$ .

a) Desenhe os diagramas de energia dos orbitais moleculares para os complexos com  $n = 6$ . Discuta as diferenças entre ambos.

b) Suponha que no complexo com  $L = \text{CN}^-$  ( $n = 6$ ), os dois cianetos axiais são substituídos por dois cloretos, quais mudanças seriam observadas no diagrama do item (a)?

**Dados:**  $Z(\text{Mn}) = 25$ ;  $Z(\text{Cl}) = 17$ ;  $Z(\text{C}) = 6$ ;  $Z(\text{N}) = 7$

**RESERVADO À COMISSÃO**

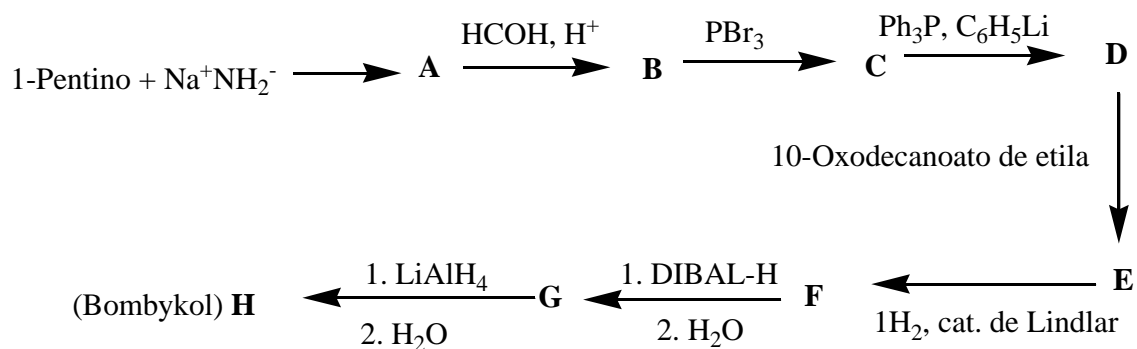
**CÓDIGO:**

**2ª Questão:** O  $\text{BF}_3$  é um exemplo clássico encontrado em alguns livros didáticos de espécie na qual o átomo central possui menos de 8 elétrons na camada de valência. No entanto, outras evidências tem sido mostradas que esse exemplo não é o mais adequado para explicar esses casos. Por exemplo, dados de raios-x mostram que o comprimento das ligações B-F são menores do que uma ligação simples e a acidez de Lewis dessa molécula é menor do que a esperada para o modelo de uma espécie deficiente de elétrons. Em termos de ligações químicas, como pode ser explicado essas observações?

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

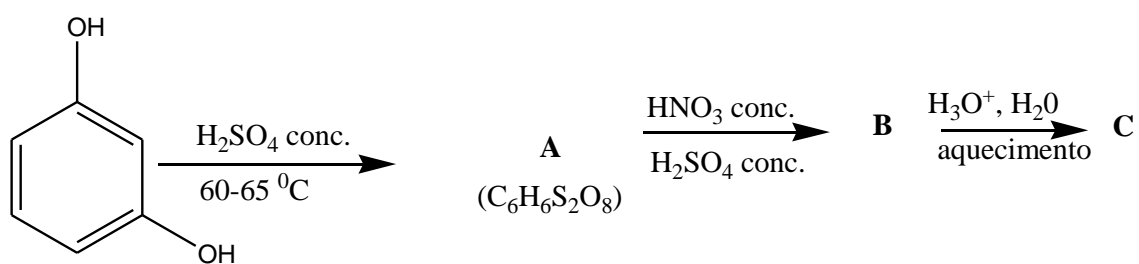
**3ª Questão:** O “*Bombykol*”, um feromônio sexual produzido pelo “bicho-da-seda”, é preparado através da rota sintética abaixo. Represente as fórmulas estruturais de **A** a **H**.



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**4ª Questão:** Proponha as fórmulas estruturais de **A** a **C**.



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**5ª Questão:** O levantamento de dados cinéticos é uma ferramenta útil no estudo de mecanismo reacional.

**a)** O mecanismo da reação de formação do produto P a partir de  $A_2$  envolve o intermediário B, conforme proposta abaixo. Deduza a lei de velocidade para a reação, em termos de produção de P.



**b)** Considerando a ocorrência de reações paralelas, de primeira ordem e irreversíveis, conforme esquema abaixo. Obtenha (desenvolva) a equação integrada que nos forneça a variação de concentração do produto B em função do tempo.



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**6ª Questão:** A conhecida equação de Gibbs-Helmholtz  $\{[d \ln K_p/d (1/T)] = - [\Delta H^\circ/R]\}$ , nos fornece uma relação entre constante de equilíbrio, temperatura e entalpia reacional. Para um determinado sistema foi observado que o valor da constante de equilíbrio dobra seu valor ao se efetuar um acréscimo de 10°C na temperatura reacional (de 25°C). Qual é a entalpia padrão da reação? ( $R = 8,314 \text{ J/molK}$ ).

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**7ª Questão:** Suponha que um analista tenha que preparar uma única curva analítica para macro (Ca, K e P) e micro nutrientes (Fe, Cu e Zn) para uma análise multielementar por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). As concentrações da curva analítica seriam:

1º ponto – 5 ppm de Ca, K e P e 1 ppm Fe, Cu e Zn;

2º ponto - 10 ppm de Ca, K e P e 5 ppm Fe, Cu e Zn;

3º ponto - 15 ppm de Ca, K e P e 10 ppm Fe, Cu e Zn;

4º ponto - 30 ppm de Ca, K e P e 15 ppm Fe, Cu e Zn.

Para o preparo da curva analítica, tem-se disponível no laboratório: soluções padrões na concentração de 1000 ppm para cada um dos elementos químicos que serão analisados, micropipetas com volumes ajustáveis de 10 a 1000  $\mu\text{L}$  e balões volumétricos de 5, 25 e 50 mL. Para que o analista possa elaborar esta curva analítica, realizando apenas uma pipetagem de cada solução padrão de concentração de 1000 ppm, qual dos balões volumétricos, disponíveis no laboratório (5, 25 ou 50 mL), deverá ser utilizado para preparar cada uma das soluções que compõe a curva analítica? Justifique sua resposta apresentando os cálculos apropriados.

**Dados:**  $A(\text{Ca}) = 40$ ;  $A(\text{K}) = 39$ ;  $A(\text{P}) = 31$ ;  $A(\text{Fe}) = 55,8$ ;  $A(\text{Cu}) = 63,5$ ;  $A(\text{Zn}) = 65,4$



**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**8ª Questão:** A tabela abaixo contém valores de constantes de acidez ( $K_a$ ) a 25 °C. Com base nos valores tabelados e utilizando reações e cálculos adequados, responda os itens a seguir, considerando que  $K_w$  é  $1,0 \times 10^{-14}$  a 25 °C:

- (a) Qual(is) o(s) produto(s) formado(s) quando uma solução contendo  $\text{HSO}_4^-$  é misturada com outra solução contendo  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ?
- (b) Qual o valor da constante de equilíbrio ( $K_b$ ) para o ânion  $\text{CO}_3^{2-}$ ?
- (c) Quais os valores de pH das soluções aquosas de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$  ambas de concentração  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ?

Ácido	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{HNO}_2$
$K_a$	Infinita	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$	Infinita	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-4}$