



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)/2018.1

DOCTORADO

Data: 19/01/2018 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.**

NOME DO CANDIDATO

RESERVADO À COMISSÃO

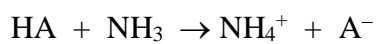
CÓDIGO:

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

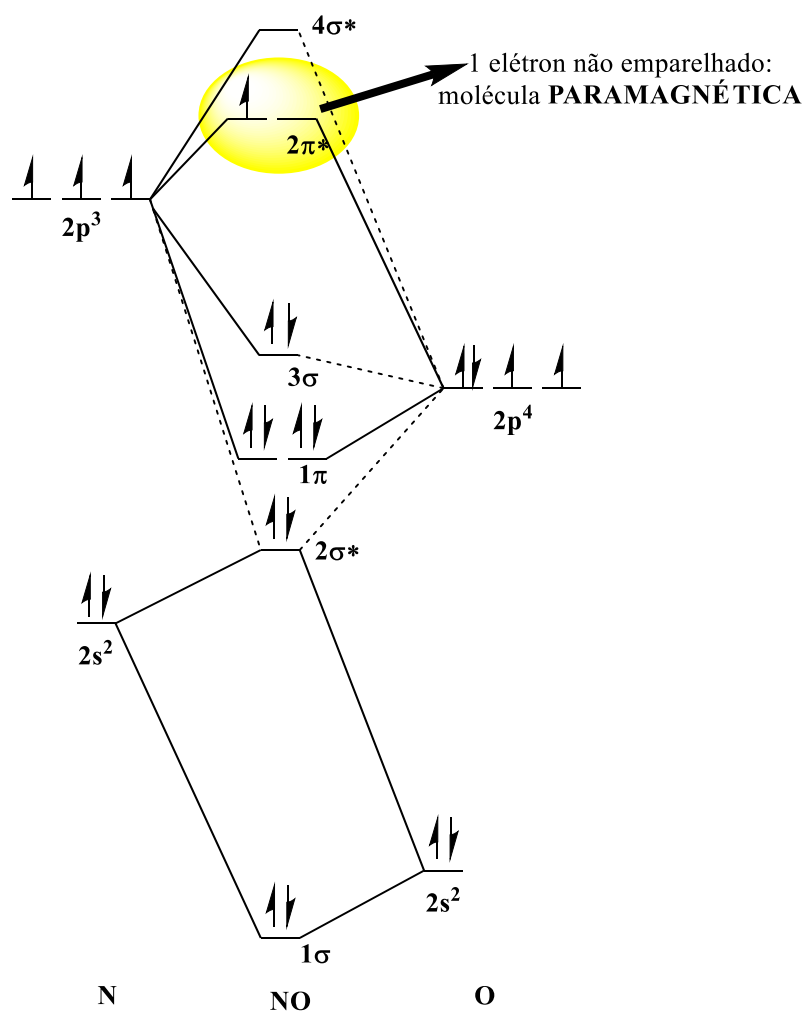
1ª Questão: Consider the following compounds: N₂, CH₄, CH₂Cl₂ and NH₃. Assuming the hypothetical acid HA reacts only with the most polar of them, write the chemical equation.



CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: O composto monóxido de nitrogênio é sugerido como reagente em um dos mecanismos propostos para a destruição da camada de ozônio na atmosfera. A partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais moleculares, indique a propriedade magnética desse composto. *Necessária a apresentação do diagrama.*



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: Calcule a solubilidade do sal $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ em:

a) água;

b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

$$(a) K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]_2 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$s (2s)^2 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$4s^3 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt[3]{(1,50 \times 10^{-9}) / 4}$$

$$\mathbf{s = 7,21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

$$(b) K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]_2 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$(s + 0,1) (2s)^2 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$(0,10) 4s^2 = 1,50 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt{(1,50 \times 10^{-9}) / 0,40}$$

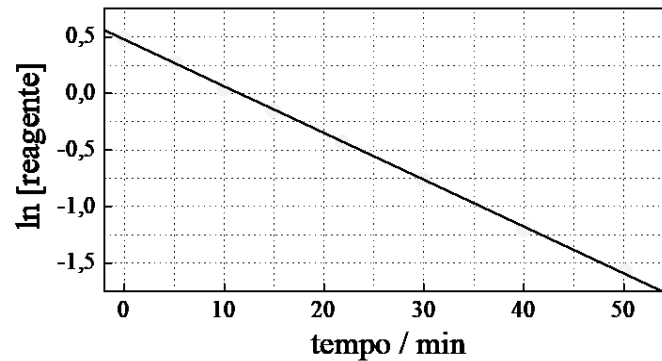
$$\mathbf{s = 6,12 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Para uma dada reação química que ocorre com uma constante de velocidade de $4,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, o gráfico abaixo foi construído a partir de resultados experimentais.



Qual é a quantidade de produto (em mol L^{-1}) que será formada em um tempo reacional de 30 (trinta) minutos?

$k = 4,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; portanto, reação de primeira ordem com $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

Do gráfico, tem-se:

$\ln a = 0,5 \therefore a = 1,65 \text{ mol L}^{-1}$

$\ln (a-x) = -0,75 \therefore a-x = 0,47 \text{ mol L}^{-1}$

Assim, $x = 1,18 \text{ mol L}^{-1}$.

QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Questões	A CORRIGIR
5^a	
6^a	
7^a	
8^a	
9^a	
10^a	
11^a	
12^a	

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

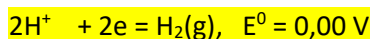
5ª Questão: A titulação potenciométrica é muito útil para a determinação de constantes de equilíbrio de reações químicas. A célula “ECS//HA (0,01 mol L⁻¹), NaA (0,015 mol L⁻¹)/ Pt, H₂(1 atm)” representa o resultado de um ponto da titulação potenciométrica ácido-base. Considere, no diagrama da célula, o potencial do eletrodo de calomelano saturado (ECS) de 0,244 V, o potencial padrão (E⁰) da semi-reação 2H⁺ + 2e = H₂(g) de 0,00 V, bem como o potencial desenvolvido da célula de -0,591 V. Calcule a constante de dissociação K_a para o ácido fraco HA.

Temos, que:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

$$E_{\text{direita}} = -0,591 + 0,244 = -0,347 \text{ V}$$

Aplicando a equação de Nernst em relação ao eletrodo de hidrogênio temos:



$$E_{\text{direita}} = E^0 - (0,0592/2) (\log 1/[\text{H}^+]^2)$$

$$-0,347 = 0,00 + 0,0592/2 (\log [\text{H}^+]^2)$$

$$\log [\text{H}^+] = (-0,347 - 0,000)/0,0592$$

$$[\text{H}^+] = 1,38 \times 10^{-6}$$

Usando a equação do tampão ácido-base, temos:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}]/[\text{HA}]$$

$$K_a = 1,38 \times 10^{-6} \times 0,015 / 0,01$$

$$K_a = 2,06 \times 10^{-6}$$

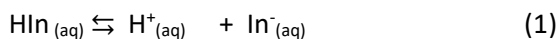
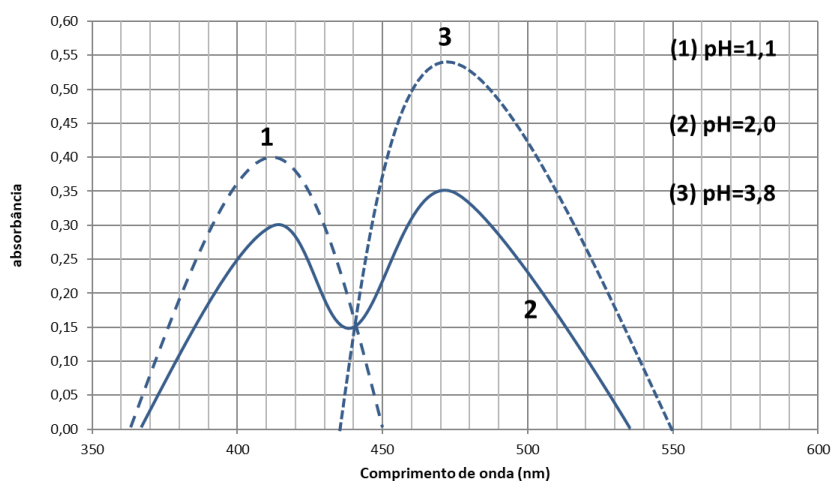
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Um indicador ácido-base de fórmula geral HIn comporta-se em solução aquosa como um ácido fraco. Visualmente, observa-se que a cor da solução se mantém inalterada nas seguintes zonas de pH: $\text{pH} < 1,5$ (Cor 1) e $\text{pH} > 3,0$ (Cor 2). Foram preparadas diversas soluções com a mesma concentração total de indicador, mas diferentes valores de pH e traçados os respectivos espectros (figura abaixo), utilizando uma célula de 1cm de espessura.

Usando a lei de Lambert – Beer e sabendo que a concentração de indicador utilizada foi de $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, calcule a absorptividade molar das espécies absorventes (HA e A^-).



$$K_{\text{HIn}} = [\text{H}^+][\text{In}^-] / [\text{HIn}] \quad (2)$$

$$C_0 = [\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (3)$$

Lei de Lambert-Beer

$$A_t = A_{\text{In}^-} + A_{\text{HIn}} \quad (4)$$

$$A_{\text{In}^-} = \epsilon_{\text{In}^-} b [\text{In}^-] \quad (5)$$

$$A_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{HIn}} b [\text{HIn}] \quad (6)$$

Calculando ϵ_{In^-} e ϵ_{HIn}

No ponto isosbético ($\lambda = 365 \text{ nm}$), $\epsilon_{\text{In}^-} = \epsilon_{\text{HIn}}$, e $([\text{In}^-] + [\text{HIn}])$ é constante. Logo, $A_{\text{In}^-} = A_{\text{HIn}}$, ou seja, igualando as equações 5 e 6, temos:

$$\epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-] = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}], \text{ sendo } \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b = \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b$$

Usando a absorptância total (em 365 nm) e aplicando na equação 4, encontramos:

$$0,15 = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b \cdot [\text{In}^-] + \epsilon_{\text{HIn}} \cdot b \cdot [\text{HIn}]$$

$$0,15 = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b ([\text{In}^-] + [\text{HIn}])$$

$$0,15 = \epsilon_{\text{In}^-} \cdot b (C_0)$$

$$\epsilon_{\text{HIn}} = \epsilon_{\text{In}^-} = 0,15 / (3,4 \times 10^{-4}) = 441,17 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: Com base no terceiro princípio da termodinâmica, utilize os dados abaixo para calcular entropia da água a 1 atm e 25 °C.

Dados

Capacidade calorífica da água a 10 K = 0,06 cal mol⁻¹ K⁻¹

Calor de fusão da água = 1,436 kcal mol⁻¹

Capacidade calorífica (C_p) da água líquida = 18 cal grau⁻¹ mol⁻¹

Área da curva C_p vs. ln T de 10 K a 273 K = 9,28

Considere que no intervalo de 0 a 10 K o valor de C_p é dado pela equação: C_p = kT³, sendo k uma constante.

Resolução

1) No intervalo de 0 a 10 K.

$$\Delta S_1 = \int_0^{10} C_p \frac{dT}{T} = \int_0^{10} kT^3 \frac{dT}{T} = \frac{kT^3}{3} \Big|_0^{10} = \frac{0,06}{3} = 0,02 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2) No intervalo de 10 K a 273 K

$$\Delta S_2 = 9,28 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

3) No ponto de fusão

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta_{fusão}H}{T_{fusão}} = \frac{1436}{273} = 5,26 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4) No intervalo de 273 a 298 K

$$\Delta S_4 = \int_{273}^{298} C_p \frac{dT}{T} = \int_{273}^{298} 18 \frac{dT}{T} = 18 \ln \frac{298}{273} = 1,58 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 16,14 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

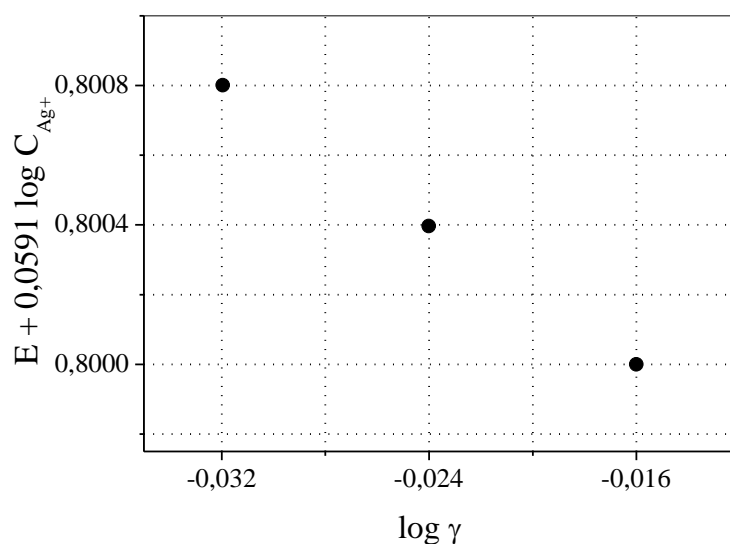
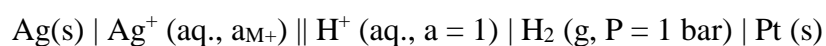
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: Os efeitos da variação da concentração de AgNO_3 em água no coeficiente de atividade iônica média da solução ($\log \gamma$) e no potencial do eletrodo de prata (E), estão apresentados no gráfico abaixo. Os valores de potenciais foram medidos em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio e a 25 °C. No gráfico, C_{Ag^+} representa a concentração de íons prata em solução. A partir da análise destes resultados, determine o potencial padrão do eletrodo de prata.

Diagrama da célula eletroquímica:



Resolução

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log a_{\text{Ag}^+} \quad (1)$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \gamma C_{\text{Ag}^+} \quad (2)$$

Substituindo 1 em 2, fica: $\varepsilon + 0,0591 \log C_{\text{Ag}^+} = \varepsilon^{\circ} - 0,0591 \log \gamma$

ε° é o intercepto do gráfico = 0,799 V.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: O íon complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ não apresenta transições permitidas por spin enquanto o íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ apresenta três (3) transições em seus espectros de absorção eletrônica. Para cada espécie, pede-se:

- (a) as transições permitidas por spin (quando existir);
(b) a energia de estabilização de campo ligante (EECL) em função do parâmetro de desdobramento (Δ) e da energia de emparelhamento (P). $\text{EECL} = [x(-0,4)+y(0,6)]\Delta_o + nP$.

- (a) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: íon $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^5 \Rightarrow$ diagrama de Tanabe-Sugano de configuração nd^5 . Não há transição \Rightarrow configuração de alto spin.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: íon $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^5 \Rightarrow$ diagrama de Tanabe-Sugano de configuração nd^5 . 3 transições permitidas por spin \Rightarrow configuração de baixo spin.: ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$; ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$; ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$.

- (b) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: íon $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^5$ de alto spin:
 $\text{EECL} = \{[(-0,4) * 3] + [(0,6) * 2]\}\Delta_o = 0$

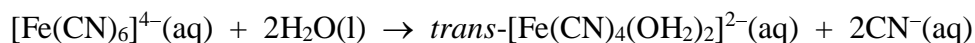
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: íon $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow [\text{Ar}]3d^5$ de baixo spin $\text{EECL} = \{[(-0,4) * 5]\}\Delta_o + 2P = -2,0\Delta_o + 2P$

RESERVADO À COMISSÃO

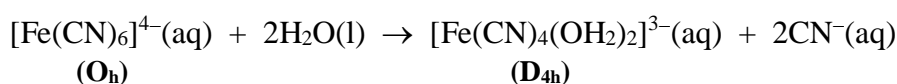
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

10ª Questão: A reação de aquação do íon complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pode ocorrer de acordo com a equação química abaixo:



A partir das tabelas de caracteres correspondentes, indique as simetrias dos orbitais d para os dois íons complexos de ferro.



Orbital Simetria	d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
O_h	E _g	E _g	T _{2g}	T _{2g}	T _{2g}
D_{4h}	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	E _g	E _g

O _h (m3m)	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₄ ²)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

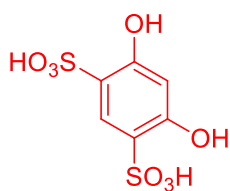
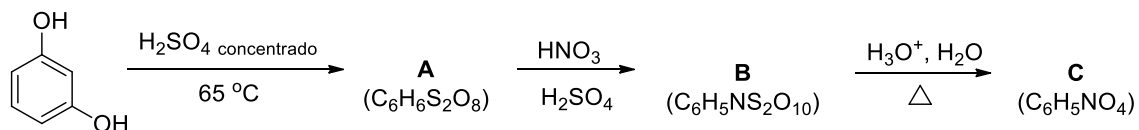
D _{4h} (4/mmm)	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

RESERVADO À COMISSÃO

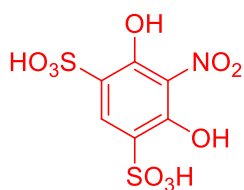
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

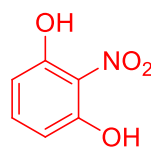
11ª Questão: Proponha as fórmulas estruturais para A, B e C.



A



B



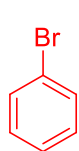
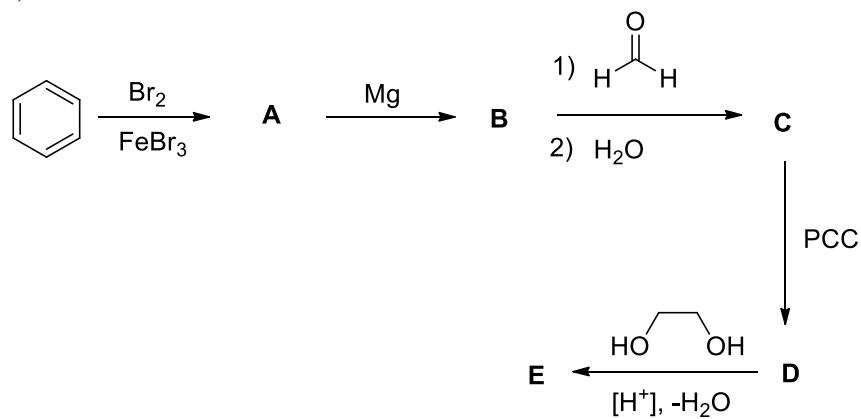
C

RESERVADO À COMISSÃO

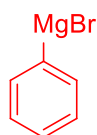
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

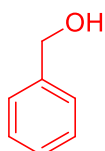
12ª Questão: Proponha as fórmulas estruturais para **A**, **B**, **C**, **D** e **E**. (PCC = clorocromato de piridínio).



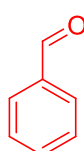
A



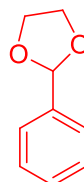
B



C



D



E