



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)/2019.1

DOCTORADO

Data: 03/12/2018 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:

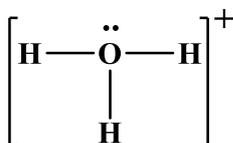
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

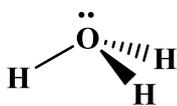
QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

1ª Questão: (Adaptada do concurso vestibular FUVEST - 2019) The reaction of water with chloridric acid produces chloride anion and hydronium cation. Draw the most stable Lewis structure and molecular geometry for the cation.

Resposta:



Estrutura
de Lewis



Pirâmide trigonal

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

2ª Questão: Um composto hipotético de um metal desconhecido tem fórmula $M(OH)_2$. Determine os íons presentes em solução quando 375 mg do hidróxido são dissolvidos em 25 mL de água. O ponto de ebulição da solução é 100,12 °C. Considere a massa atômica do metal M como 99,5 u.m.a. e a massa específica da solução como 1,02 g cm^{-3} .

Resposta:

Massa molecular do hidróxido = 123,5 g/mol

número de moles = $3,04 \times 10^{-3}$

Massa do solvente = 25,5 g

Molalidade da solução = 0,119 mol kg^{-1} de água

$\Delta T = i \times K_{eb} \times m$

$i = 2$

MOH^+ e OH^-

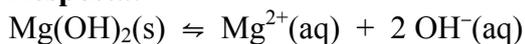
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: A solubilidade do composto Mg(OH)_2 em água é de $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Sabendo-se que o seu produto de solubilidade (K_{ps}) é $5,61 \times 10^{-12}$, calcule a solubilidade molar (S) do composto em pH 12,0 a 25°C .

Resposta:



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 5,61 \times 10^{-12}$$

Sabendo-se que $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$ a 25°C

$$\text{pOH} = 14,0 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14,0 - 12,0$$

$$\text{pOH} = 2,00$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = 2,00$$

$$[\text{OH}^{-}] = 1,00 \times 10^{-2}$$

Assim, considerando a expressão do K_{ps} , teremos:

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 5,61 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = (5,61 \times 10^{-12}) / (1,00 \times 10^{-2})^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 5,61 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Pela equação de dissolução, tem-se que 1 mol de Mg(OH)_2 se dissocia em 1 mol de Mg^{2+} . Portanto, a solubilidade molar, S , do Mg(OH)_2 em pH 12,0 é **$5,61 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$** .

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Calcule a energia de ativação (E_a) para uma reação em que o valor da constante de velocidade a 25 °C é triplicado devido a um aumento em 20 °C na temperatura.

Resposta:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{Ae^{-E_a/RT_1}}{Ae^{-E_a/RT_2}} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}\right)$$

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}$$

$$E_a = \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} RT_1 T_2 \Delta T^{-1}$$

$$E_a = \ln(3) (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})(318 \text{ K})(20\text{K})^{-1}$$

$$E_a \approx \mathbf{43,3 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

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

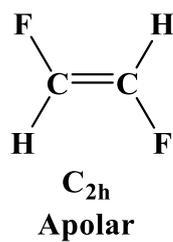
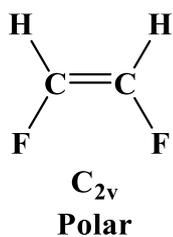
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

5ª Questão: Para os isômeros geométricos de formulação $C_2H_2F_2$, indique os grupos pontuais e a polaridade.

Resposta:



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

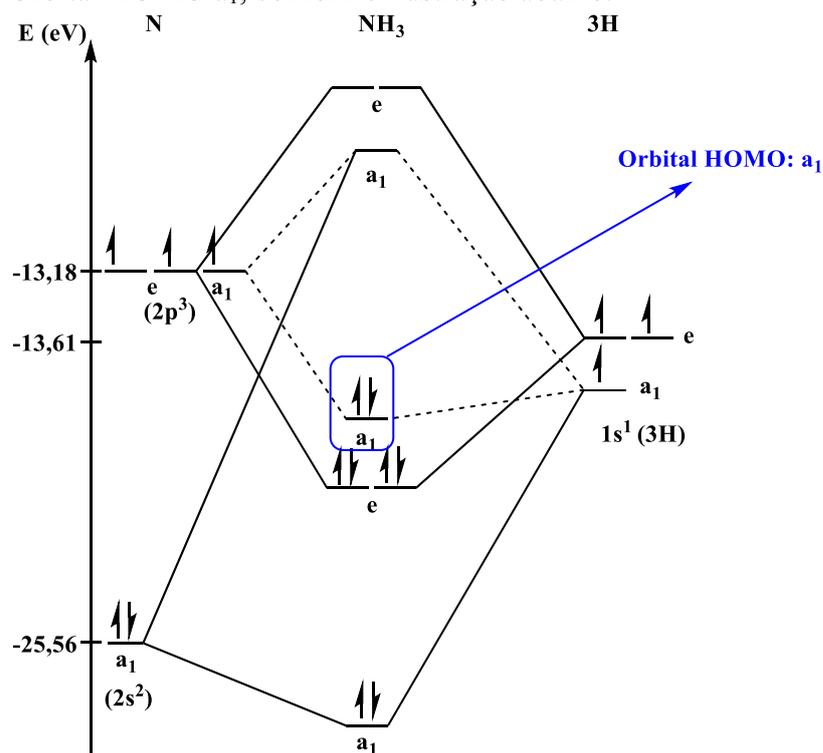
6ª Questão: A reação da molécula NH_3 com o íon H^+ resulta na formação do íon NH_4^+ . A partir do diagrama semi-quantitativo de orbitais moleculares da base de Lewis de simetria sigma, indique o orbital molecular de fronteira do NH_3 utilizado na reação. *Necessária a apresentação das simetrias dos orbitais no diagrama.*

Dados: Energia (eV) dos orbitais atômicos

Átomo	Orbitais atômicos	Energia (eV)
H	1s	- 13,61
N	2s	- 25,56
N	2p	- 13,18

Resposta:

Orbital HOMO a_1 , conforme ilustração abaixo.



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: A dependência da entalpia (H) com a pressão (P), à temperatura (T) constante, é apresentada pela equação abaixo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P_{\text{ext}}\right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

(Obs. U é a energia interna)

Considere que uma amostra de gás, com fator de compressibilidade igual a 1, volume (V) inicial 2 L e a 298 K, sofre processo reversível e isotérmico sob pressão externa (P_{ext}) de 1 atm. Com base nesta equação e nas características do sistema e do processo, determine a variação de entalpia quando a pressão do gás variar de 1 atm para 2 atm.

Resposta:

O fator de compressibilidade é igual a 1. Isso caracteriza a amostra como gás perfeito. A partir da equação dos gases perfeitos é possível obter para processo isotérmico:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \quad (1)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ é nula por se tratar de gás perfeito. Outra característica do processo é a sua reversibilidade. A pressão externa é igual a pressão do gás durante todo o processo. Dessa forma:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = [0 + P] \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) + V \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (3)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ é nula considerando as condições de contorno da QUESTÃO. Isso significa que para processo reversível e isotérmico do gás perfeito, a variação de entalpia não depende da variação de pressão. Dessa forma, a variação de entalpia do processo, quando a pressão altera de 1 atm para 2 atm, é nula.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: Os gases Ne e H₂O são submetidos a processos adiabáticos e reversíveis iniciados a 800,0 K, de acordo com o gráfico a seguir. As áreas abaixo das curvas 1 e 2 são numericamente iguais a 19.713,8 e 15.468,8, respectivamente.

Sabendo que $U = f(T, V)$, estabeleça a correspondência correta entre as curvas 1 e 2 e os processos envolvendo Ne e H₂O. *Necessária a apresentação da justificativa matemática.*

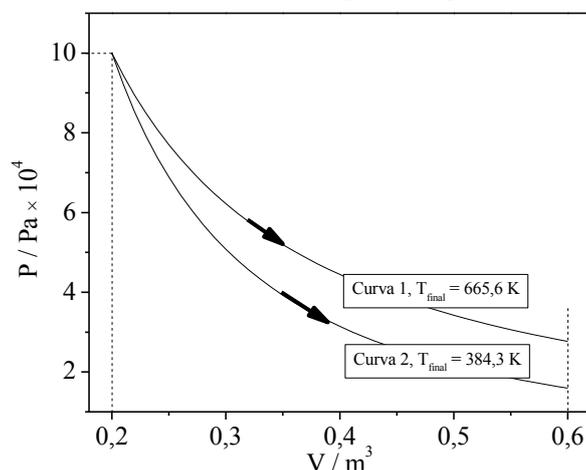
$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R$$

Gás perfeito monoatômico

$$C_{v,m} = 3R(N-1)$$

Gás perfeito poliatômico não linear

em que $C_{v,m}$ é a capacidade calorífica molar a volume constante, R é a constante universal dos gases e N é o número de átomos que compõem a molécula.



Resposta:

A área abaixo da curva é numericamente igual ao trabalho, pois os processos são reversíveis. Como os sistemas sofrem expansão, temos:

$$W_{\text{curva 1}} = -19.713,8 \text{ J}$$

$$W_{\text{curva 2}} = -15.468,8 \text{ J}$$

Aplicando a 1ª Lei da termodinâmica (Equação 1), é possível mostrar que o trabalho é igual a variação da energia interna no processo adiabático ($dq=0$). Como $U = f(T, V)$, pode-se apresentar a dependência da energia interna com a temperatura e o volume de acordo com a Equação 2.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

A derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ é nula por se tratar de gás perfeito. Então a variação da energia interna resulta na Equação 3, em que $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ é a capacidade calorífica a volume constante (C_v). A integral da equação 3 resulta na equação 4.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3)$$

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (4)$$

O número de moles é determinado com base no estado inicial. Uma vez conhecidos os valores de temperatura e das variações da energia interna é possível

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (5)$$

calcular os $C_{v,m}$ dos gases.

Curva 1:

Curva 2:

$$n = \frac{10^5 \text{ Pa } 0,2 \text{ m}^3}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 800,0 \text{ K}}$$

$$n = 3,00 \text{ mol}$$

$$C_v = \frac{-19.713,8 \text{ J}}{(665,6 \text{ K} - 800 \text{ K})}$$

$$C_v = \frac{-15.468,8 \text{ J}}{(384,3 \text{ K} - 800 \text{ K})}$$

$$C_v = 146,68 \text{ J}$$

$$C_v = 37,21 \text{ J}$$

$$C_{v,m} = 48,89 \text{ J mol}^{-1}$$

$$C_{v,m} = 12,40 \text{ J mol}^{-1}$$

O Ne é monoatômico, enquanto a molécula de água é não linear. Utilizando as equações da questão é possível determinar os valores de $C_{v,m}$ para os dois gases.

$$C_{v,m} = \frac{3}{2} R$$

$$C_{v,m} = \frac{3}{2} 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{v,m} = 3R(N-1)$$

$$C_{v,m} = 3 \times 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (3 - 1) = 48,89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Comparando os valores pode-se afirmar que a Curva 1 é referente a água, enquanto a Curva 2 é referente ao Ne.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

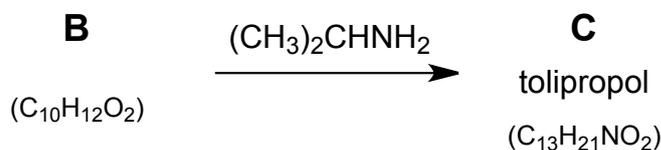
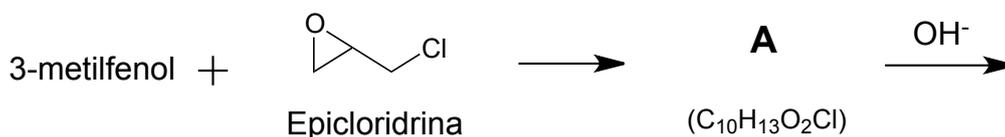
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

9ª Questão: Os agentes bloqueadores β -adrenérgicos são uma classe de fármacos que têm em comum a capacidade de bloquear os receptores β da noradrenalina. Estes compostos possuem diversas indicações, particularmente como antiarrítmicos, anti-hipertensivos e na proteção cardíaca após infarto do miocárdio.

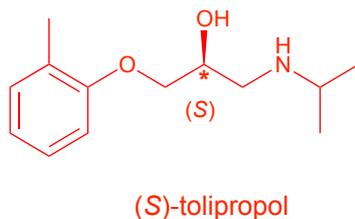
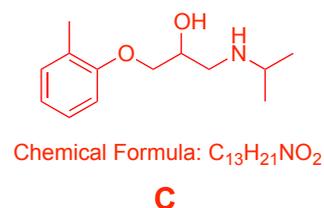
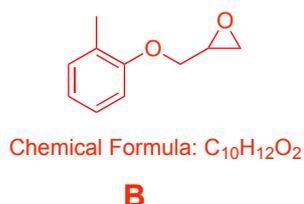
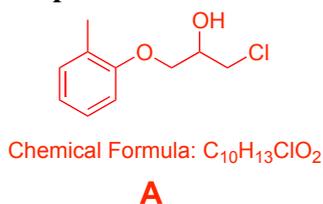
A síntese do bloqueador β -adrenérgico **tolipropol** se inicia com a reação entre o 3-metilfenol e a epiclorigrina.

a) Uma possível rota sintética está representada abaixo. Indique corretamente as estruturas químicas dos compostos **A**, **B** e **C**.

b) Sabendo que o (*S*)-tolipropol é o enantiômero mais ativo, represente corretamente sua estrutura química tridimensional.



Resposta:

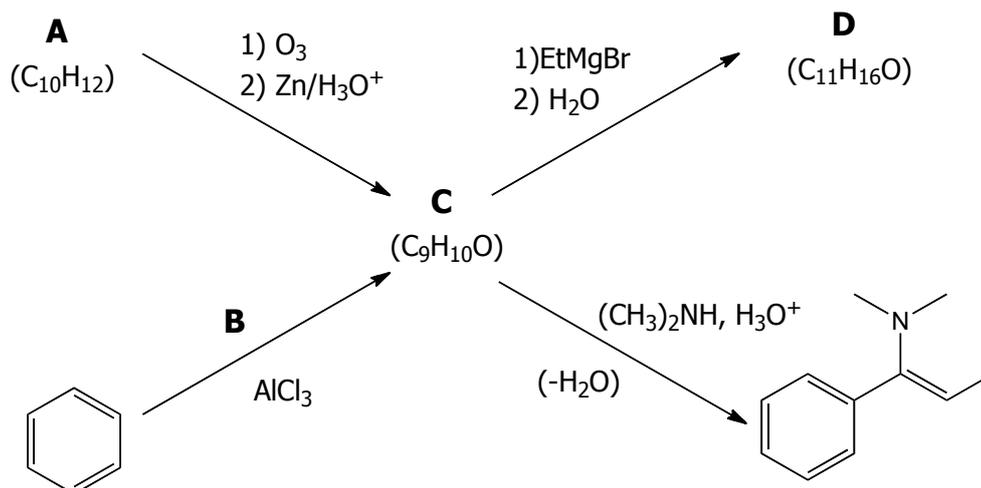


RESERVADO À COMISSÃO

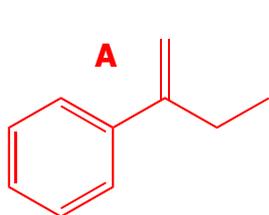
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

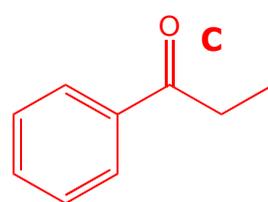
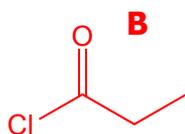
10ª Questão: Utilizando as informações fornecidas abaixo, deduza corretamente as estruturas dos compostos A, B, C e D:



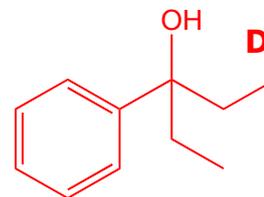
Resposta:



Chemical Formula: $C_{10}H_{12}$



Chemical Formula: $C_9H_{10}O$



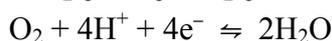
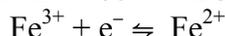
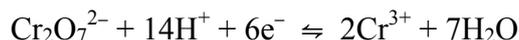
Chemical Formula: $C_{11}H_{16}O$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

11ª Questão: A dicromatometria (titulação com dicromato de potássio) é uma aplicação muito importante em análise volumétrica envolvendo equilíbrio redox, em particular as reações:

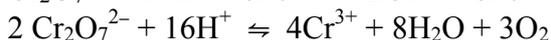
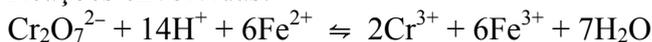


Uma grande aplicação desta técnica é a determinação da demanda química de oxigênio (DQO), parâmetro de grande interesse ambiental, que mede a capacidade de oxigênio de oxidar a matéria orgânica presente em amostras de água impura (ex.: efluente de esgoto). A técnica consiste em determinar a quantidade de dicromato de potássio residual (após digestão da amostra) com titulação usando uma solução padrão de ferro (II).

No seguinte experimento, em 50 mL de amostra de efluente industrial, adicionou-se 1 g de sulfato de mercúrio e 80 mL de sulfato de prata em ácido sulfúrico (5 g/500 mL). Após isso, adicionou-se 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00833 \text{ mol L}^{-1}$ e deixou-se a mistura em refluxo (com aquecimento) por 30 minutos. Após resfriar a solução amostra, adicionou-se uma alíquota de 50 mL de água destilada e 1 mL do indicador difenilamina (ou ferroína). Em seguida, titulou-se a solução com sulfato de ferro (FeSO_4) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ gastando-se 8,5 mL. Determine a DQO da amostra.

Resposta:

Reações envolvidas:



Total de mmoles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adicionados na amostra:

$$10 \text{ mL} \times 0,00833 \text{ mol L}^{-1} = 0,0833 \text{ mmol}$$

Quantidade de mmoles de Fe^{2+} que reagiu com o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ remanescente:

1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reage com 6 mmol de Fe^{2+} , logo tem-se:

$$8,5 \text{ mL} \times 0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+} \text{ equivale a } 0,2125 \text{ mmol de Fe}^{2+}$$

Quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ remanescente que reagiu com Fe^{2+} :

$$0,2125/6 = 0,03541 \text{ mmol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Quantidade de mmol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que reagiu com a matéria orgânica (MO)

$$0,0833 \text{ (total)} - 0,03541 \text{ (remanescente)} = 0,0478 \text{ mmol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Portanto, a quantidade de mmol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ equivalente ao oxigênio:

Sabendo que 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reage com 1,5 mmol de O_2 :

$$1,5 \times 0,0478 \text{ mmol} = 0,0718 \text{ mmol de O}_2$$

Convertendo para mg O_2/L , tem-se:

$$0,0718 \text{ (mmol)} \times 32 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} = 2,298 \text{ mg de O}_2$$

Calculando DQO, mg O_2 / volume da amostra (L), tem-se:

$$\text{DQO} = 45,96 \text{ mg O}_2/0,05\text{L} = 4596 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

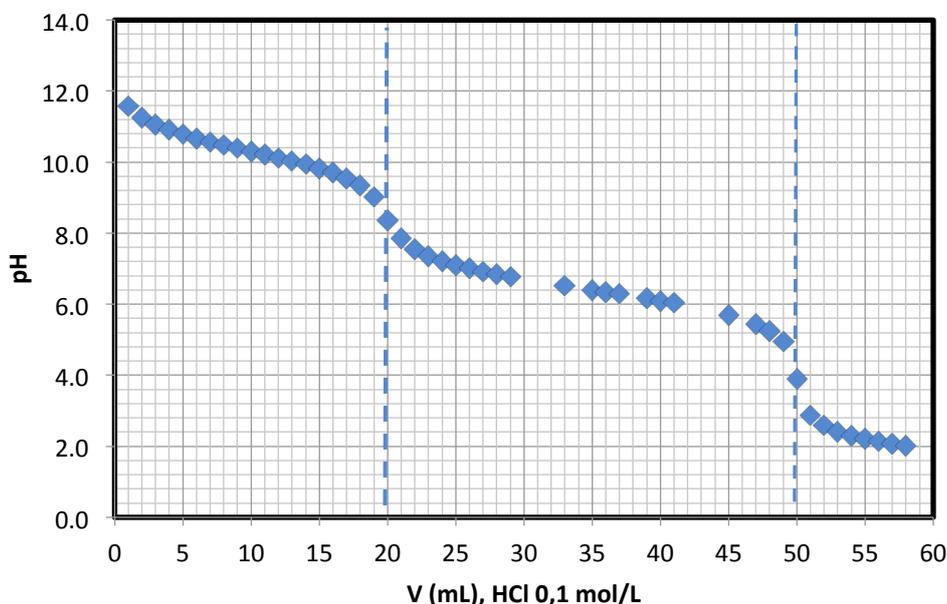
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

12ª Questão: O índice de alcalinidade de água é determinado por meio de análise qualitativa e quantitativa de ânions (componente individual ou de mistura) envolvendo as espécies OH^- ; CO_3^{2-} ; HCO_3^- , ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$) ou ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) por meio de titulação potenciométrica de neutralização. Considere a curva de titulação abaixo (com seus pontos de inflexão) obtida pela titulação de 25,0 mL de uma amostra de água com o ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} .

- a) Análise qualitativa: Qual(is) é(são) o(s) tipo do(s) constituinte(s) de alcalinidade presente na amostra?
b) Análise qualitativa: Determine a alcalinidade (em mmoles) do(s) constituinte(s).



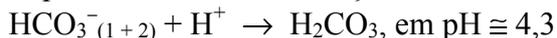
Resposta:

Reações envolvidas na titulação da amostra

1º ponto de inflexão:



2º ponto de inflexão: titulação da mistura de $\text{HCO}_3^-{}_{(1)} + \text{HCO}_3^-{}_{(2)} = \text{HCO}_3^-{}_{(1+2)}$

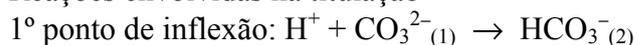


a) Análise qualitativa:

Volume gasto de HCl no 1º ponto de inflexão ($\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}{}_{(1)} \rightarrow \text{HCO}_3^-{}_{(2)}$) é usado somente para converter $\text{CO}_3^{2-}{}_{(1)}$ a $\text{HCO}_3^-{}_{(2)}$, ao passo que o volume de HCl gasto no 2º ponto de inflexão ($\text{HCO}_3^-{}_{(1)} + \text{HCO}_3^-{}_{(2)} = \text{HCO}_3^-{}_{(1+2)}$) é usado para titular todo o bicarbonato ($\text{HCO}_3^-{}_{(1+2)}$). Portanto, se $V_{\text{HCl}}(1^\circ \text{ ponto}) < V_{\text{HCl}}(2^\circ \text{ ponto})$, tem-se que a alcalinidade é representada pela mistura de $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$.

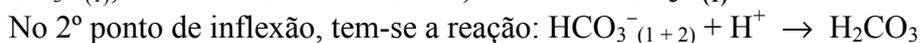
b) Análise quantitativa

Reações envolvidas na titulação



No 1º ponto de inflexão, o volume gasto de HCl 0,1 mol L⁻¹ é igual a 20 mL, o que corresponde a 2,0 mmol. Para titular todo o CO₃²⁻₍₁₎ são necessários 40 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, ou seja, 4,0 mmol de HCl.

A reação entre H⁺ e CO₃²⁻₍₁₎ envolve a estequiometria de 2 moles de H⁺ para 1 mol de CO₃²⁻₍₁₎, então tem-se na amostra **2,0 mmol de CO₃²⁻₍₁₎**.



Se 40 mL de HCl foram gastos para titular todo CO₃²⁻₍₁₎ na amostra, então o volume gasto de HCl 0,1 mol L⁻¹ necessário somente para titular o HCO₃⁻₍₁₎ na amostra é igual 50 – 40 = 10 mL.

Já que a estequiometria da reação, entre H⁺ e CO₃²⁻, envolve 1 mol de H⁺ para reagir com 1 mol de HCO₃⁻, então tem-se na amostra **1,0 mmol de HCO₃⁻**.