



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)/2019.2**

## **DOCTORADO**

**Data: 10/06/2019 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 statements:

- (1) iodine ( $I_2$ ) is soluble in benzene;
- (2) naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) is more soluble than CsF in carbon tetrachloride ( $CCl_4$ );
- (3) potassium chloride (KCl) is soluble in carbon tetrachloride ( $CCl_4$ ), but insoluble in liquid ammonia ( $NH_3$ );
- (4) methanol ( $CH_3OH$ ) < N-butanol ( $CH_3(CH_2)_3OH$ ) < N-heptanol ( $CH_3(CH_2)_6OH$ ). This is the increasing order of solubility in water.

It is correct what is stated *only* in:

- (A) (I) and (II)
- (B) (II) and (III)
- (C) (III) and (IV)
- (D) (I), (II) and (III)
- (E) (I) and (III)

**Resposta:**

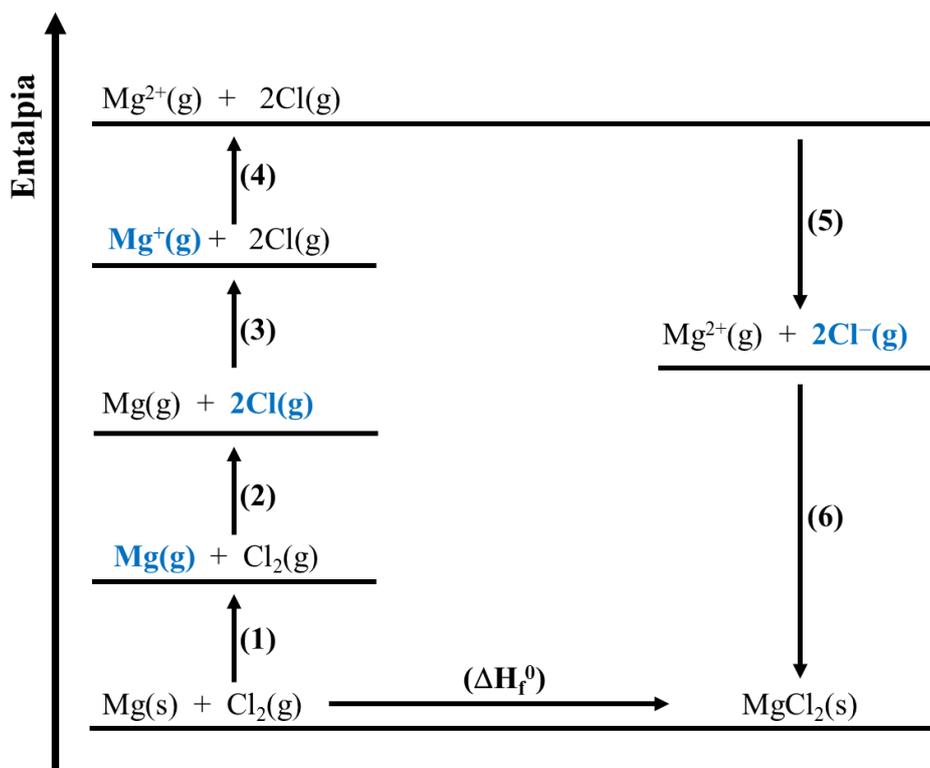
**Item (A): (I) and (II)**

CÓDIGO:

### QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

**2ª Questão:** As etapas de formação do composto cloreto de magnésio estão dispostas abaixo. Complete o gráfico adicionando as espécies que faltam e as denominações das variações de entalpia das etapas de (1) a (6). OBS: níveis de energia estão fora de escala.

**Resposta:**



- (1)  $\Delta H$ (sublimação);
- (2)  $\Delta H$ (dissociação);
- (3)  $\Delta H$ (1ª ionização);
- (4)  $\Delta H$ (2ª ionização);
- (5)  $\Delta H$ (afinidade eletrônica);
- (6)  $\Delta H$ (formação do retículo cristalino).

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**3ª Questão:** A piridina é um composto monobásico muito utilizado em sínteses orgânicas. Sabendo que uma solução  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) é  $0,053\%$  ionizável, determine o  $\text{p}K_b$  desse composto.

**Resposta:**

	<b>Py(aq)</b>	<b>+</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O(l)}</math></b>	<b><math>\rightleftharpoons</math></b>	<b>PyH(aq)</b>	<b>+OH<sup>-</sup>(aq)</b>
I	0,005				0	0
$\Delta$	$-2,65 \times 10^{-6}$				$+2,65 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-6}$
E	$0,005 - 2,65 \times 10^{-6}$				$2,65 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-6}$

$$K_b = \frac{[\text{pyH}][\text{OH}^-]}{[\text{py}]} = \frac{(2,65 \times 10^{-6})^2}{0,005 - 2,65 \times 10^{-6}} = \frac{7,02 \times 10^{-12}}{0,005} = 1,4 \times 10^{-9}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b = 8,85$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**4ª Questão:** Quando uma solução do composto  $A$  é adicionada a igual volume de uma solução do composto  $B$  contendo o mesmo número de mols, ocorre a reação  $A + B \rightarrow C$ . Ao fim de 1h, 75% de  $A$  reagiram. Calcular a quantidade de  $A$  que deixa de reagir ao fim de 2h, se a reação for de 1ª ordem em relação a  $A$  e de ordem zero em relação a  $B$ .

**Resposta:**

$$V = k[A]$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\ln 0,25 = \ln 1 - k \cdot 1$$

$$k = 1,386 h^{-1}$$

$$\ln[A] = \ln 1 - 1,386 \cdot 2$$

$$[A] = 0,0625 \text{ mol } L^{-1} \text{ ou } 6,25\%$$

# QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Questões	A CORRIGIR
5 <sup>a</sup>	
6 <sup>a</sup>	
7 <sup>a</sup>	
8 <sup>a</sup>	
9 <sup>a</sup>	
10 <sup>a</sup>	
11 <sup>a</sup>	
12 <sup>a</sup>	

RESERVADO À COMISSÃO

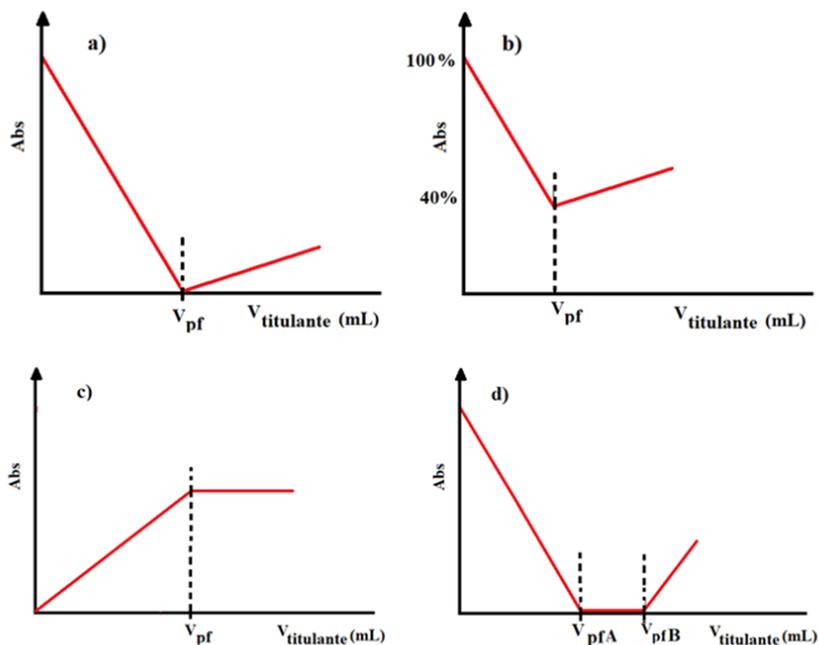
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

**5ª Questão:** Desenhe os gráficos que representam as curvas de titulação espectrofotométricas para cada caso abaixo, indicando qualquer informação necessária para uma avaliação quantitativa. Considere que a absorção da radiação eletromagnética ocorre em um comprimento de onda qualquer nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).

- (a) A substância a ser titulada absorve fortemente, mas o titulante e o produto absorvem fracamente.
- (b) A absorção total do produto é 40% da absorvância da substância inicial e o titulante absorve fracamente.
- (c) Somente o produto absorve fortemente.
- (d) As espécies A e B são intituladas na sequência. Somente o titulante e a espécie A absorvem fortemente.

Resposta:



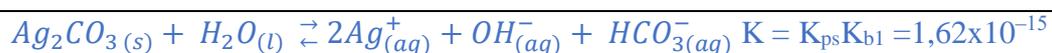
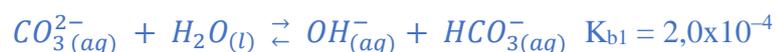
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**6ª Questão:** Calcule a solubilidade do  $Ag_2CO_3$  em solução aquosa com  $pH=7,2$  e escreva todas as reações envolvidas. Considere o sistema ideal e as seguintes constantes de equilíbrio termodinâmicas  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :  $K_{ps} = 8,1 \times 10^{-12}$ ;  $K_{a1} = 4,0 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2} = 5,0 \times 10^{-11}$ .

**Resposta:**



Como  $pH=7,2$  tem-se  $[OH^-] = 1,58 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,62 \times 10^{-15}}{4(1,58 \times 10^{-7})}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**7ª Questão:** Um mol de um gás ideal, com capacidade calorífica molar a pressão constante de  $5/2R$ , inicialmente a  $20^\circ\text{C}$  e  $1,0\text{ atm}$  de pressão, é transformado para  $50^\circ\text{C}$  e  $10,0\text{ atm}$  de pressão. Calcule a variação de entropia.

**Resposta:**

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,0\text{mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln\left(\frac{323\text{K}}{293\text{K}}\right) \\ &\quad - 1,0\text{ mol} \cdot 8,314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \ln\left(\frac{10,0\text{ atm}}{1,0\text{ atm}}\right) \end{aligned}$$

$$\Delta S = 2,03\text{ J K}^{-1} - 19,14\text{ J K}^{-1}$$

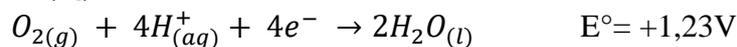
$$\Delta S = -17,11\text{ J K}^{-1}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

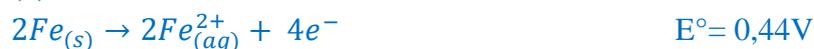
**8ª Questão:** A corrosão do ferro é um conhecido processo eletroquímico que envolve os potenciais padrão de redução a seguir (25°C):



- (a) Calcule a voltagem para a célula padrão baseada na reação de corrosão.  
(b) Calcule a voltagem se a reação do item (a) ocorresse em pH= 4 e com todas as outras concentrações mantidas no estado padrão.

**Resposta:**

(a)



(b)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]^2}{P_{O_2} [H^+]^4}$$
$$E = 1,67 - \frac{8,314(298,15)}{4(96.485)} \ln \frac{1^2}{(0,0001)^4}$$
$$E = 1,43 V$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**9ª Questão:** O íon complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  é estável em água ao passo que o íon  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  atua como agente oxidante. *Justifique numericamente* esta observação experimental utilizando os valores de energia de estabilização de campo cristalino (EECC) dos complexos envolvidos nas reações redox. Desconsidere a energia de emparelhamento (P).

Dados:

Espécie	$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	24000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10200
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	16750
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	8400

$\Delta_o$  = parâmetro de desdobramento

Configuração:  $(t_{2g})^x(e_g)^y$

EECC =  $[x(-0,4) + y(0,6)]\Delta_o + nP$

**Resposta:**

Reação considerada:



Cálculo de  $\Delta(\text{EECC})$ :  $\text{EECC}(\text{produtos}) - \text{EECC}(\text{reagentes})$

$$\Delta(\text{EECC}, \text{L} = \text{NH}_3): -8160 \text{ cm}^{-1} + 57600 \text{ cm}^{-1} = 49440 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta(\text{EECC}, \text{L} = \text{H}_2\text{O}): -6720 \text{ cm}^{-1} + 40200 \text{ cm}^{-1} = 33480 \text{ cm}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

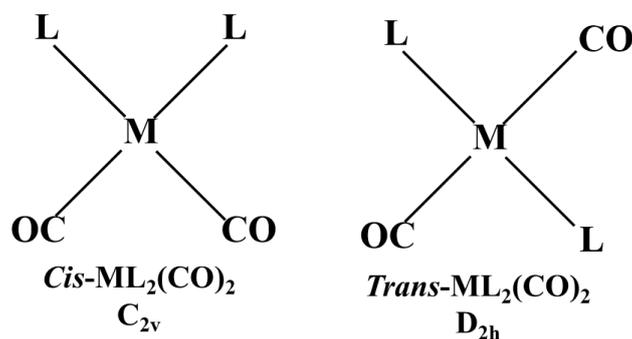
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

**10ª Questão:** Isômeros geométricos planares do tipo  $ML_2(CO)_2$ , onde L é um ligante monodentado, podem ser diferenciados por espectroscopia vibracional Raman e na região do infravermelho (IV). Para esses isômeros, pede-se:

- (a) os modos vibracionais associados ao ligante CO;
- (b) a atividade dos modos de vibração associados ao ligante CO nos espectros Raman e IV.

**Resposta:**

(a)



$C_{2v}$ :  $A_1$  e  $B_1$

$D_{2h}$ :  $A_g$  e  $B_{3u}$

(b)

$C_{2v}$ :  $A_1$  e  $B_1$  ativos no Raman e no IV

$D_{2h}$ :  $A_g$  ativo apenas no Raman;  $B_{3u}$  ativo apenas no IV

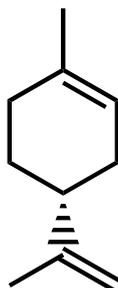
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

**11ª Questão:** O (+)-limoneno é um composto químico de origem natural que possui inúmeras aplicações e vem recebendo considerável interesse nos últimos anos como uma nova plataforma para o desenvolvimento de materiais orgânicos renováveis. Considerando a estrutura química do (+)-limoneno, responda:

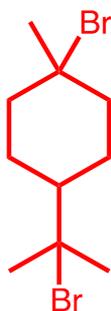
- O tratamento do (+)-limoneno com HBr dá origem a um produto majoritário com fórmula molecular  $C_{10}H_{18}Br_2$ . Identifique a estrutura deste composto e indique se esta nova molécula é opticamente ativa.
- Apresente os produtos obtidos quando o (+)-limoneno é tratado com  $O_3$  seguido por dimetilsulfeto.



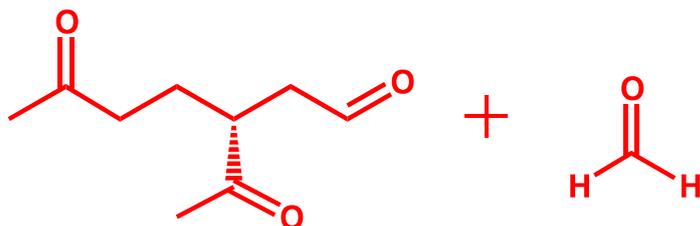
(+)-Limoneno

**Resposta:**

**(a) MOLÉCULA OPTICAMENTE INATIVA**



**(b)**

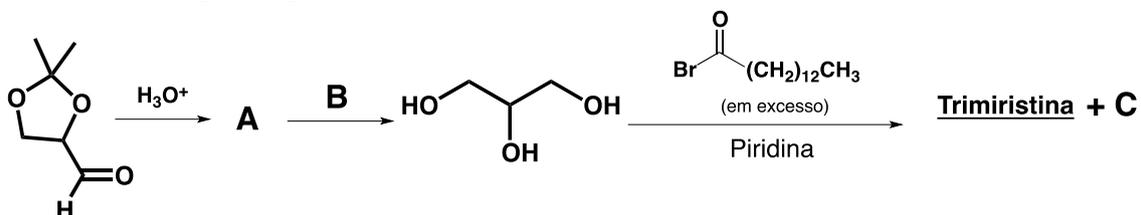


**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA**

**12ª Questão:** A trimiristina é um composto de origem natural isolado das sementes da noz-moscada (*Myristica fragrans*). Esta gordura saturada pode ser sintetizada a partir da sequência reacional incompleta representada abaixo:



Para a sequência reacional representada, pede-se:

- os reagentes e/ou produtos (A, B e C) necessários para a representação correta da rota sintética;
- a estrutura química da trimiristina.

**Resposta:**

