



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)/2018.2**

## **DOCTORADO**

**Data: 25/06/2018 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:**

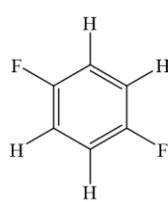
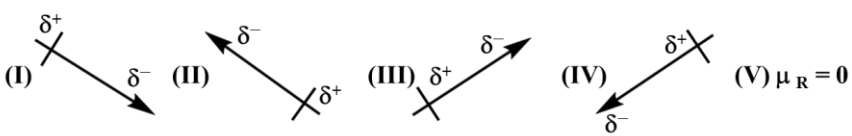
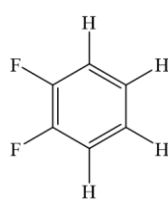
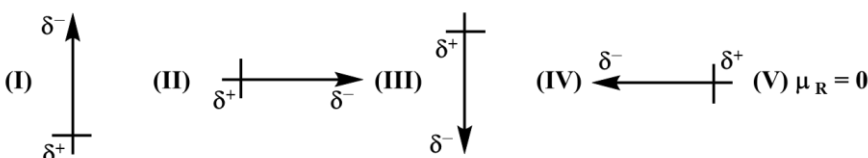
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**1ª Questão:** Para os isômeros ilustrados abaixo (estruturas **A** e **B**), indique:

- (1) o item (de I a V) que representa a resultante do momento dipolar;
- (2) o isômero que apresenta maior ponto de ebulição. Justifique em termos de forças intermoleculares.

ESTRUTURAS	VETORES DE MOMENTO DE DIPOLO ( $\mu_R$ )
 <p><b>(A)</b></p>	
 <p><b>(B)</b></p>	

**Resposta:**

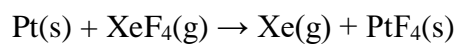
- (1) Isômero (A): item (V); isômero (B): item (IV);
- (2) Isômero (B). Força intermolecular preponderante: dipolo permanente.

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**2ª Questão: (Baseada no ENADE-2017)** Em 1962, o químico inglês N. Barlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre. Atualmente, sabe-se que o xenônio apresenta energia de ionização suficientemente baixa para formar moléculas com átomos muito eletronegativos, especialmente com o flúor. Alguns desses fluoretos são usados como agentes oxidantes, conforme se pode observar na fluoração representada a seguir:



Com respeito ao composto  $\text{XeF}_4$ , pede-se a:

- (a) geometria;
- (b) hibridização do átomo central.

**RESPOSTA:**

- (a) quadrado planar;
- (b)  $sp^3d^2$

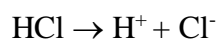
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**3ª Questão:** Assuming the autoprotolysis reaction of water must be taken into account for the pH calculation of very dilute acid solutions ( $[H^+] < 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), calculate the pH of a solution  $9.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  HCl at  $25^\circ \text{C}$ .

**Resposta:**



$$[\text{Cl}^-] = 9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{H}^+] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14}/[\text{H}^+] + 9,0 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+]^2 - (9,0 \times 10^{-8})[\text{H}^+] - 1 \times 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 1,547 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6,8$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**4ª Questão:** Os resultados experimentais tabelados abaixo foram obtidos para a reação química de decomposição de uma dada substância X:

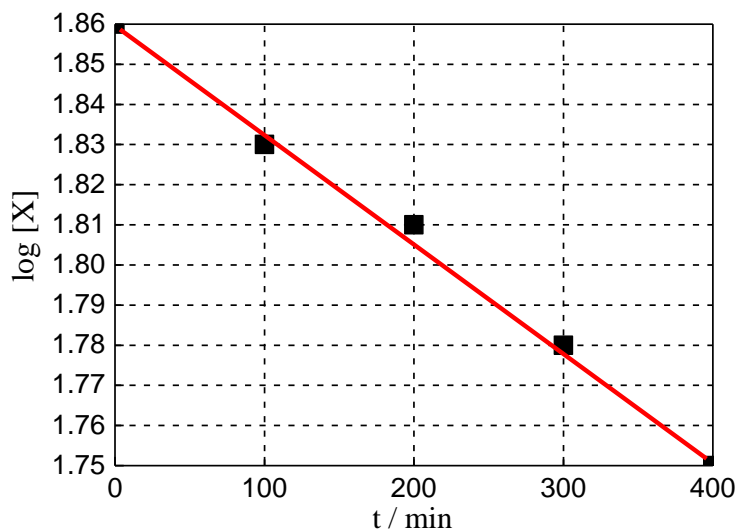
[X] / mmol L <sup>-1</sup>	72,4	67,6	64,6	60,2	56,2
t / min	0	100	200	300	400

Para esta reação, pede-se:

- a justificativa gráfica de que se trata de uma reação de primeira ordem (utilize a região quadriculada abaixo para construção do gráfico);
- o tempo de meia-vida.

**RESPOSTA:**

a)



b) Para reação de primeira ordem:  $\log(a - x) = \log a - \frac{kt}{2,303}$

Pelo gráfico: inclinação =  $-\frac{k}{2,303} \therefore -1,375 \times 10^{-4} = -\frac{k}{2,303} \therefore k = 3,17 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Para reação de primeira ordem:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \therefore t_{1/2} = 2187 \text{ min}$

# QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

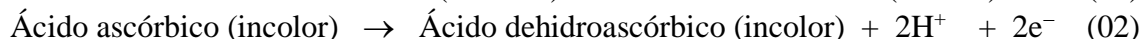
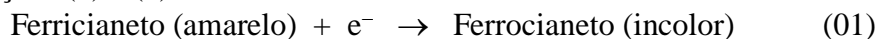
Questões	A CORRIGIR
5 <sup>a</sup>	
6 <sup>a</sup>	
7 <sup>a</sup>	
8 <sup>a</sup>	
9 <sup>a</sup>	
10 <sup>a</sup>	
11 <sup>a</sup>	
12 <sup>a</sup>	

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**5ª Questão:** Um grupo de alunos realizou um experimento de titulação para a redução de ferricianeto (Ferri) a ferrocianeto (Ferro) usando ácido ascórbico (AA) como titulante, de acordo com as Equações (1) e (2).



A reação foi monitorada pela medida de potencial em uma célula eletroquímica e, também, por espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do ultra-violeta e visível. Os dados obtidos encontram-se resumidos na tabela abaixo.

Tabela. Dados experimentais obtidos para a titulação de 30 mL de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ . Huang T.H. et al. *J. Chem. Educ.* **2007**, 8, 161-1463.

Dados	Absorvância* (420 nm)	Potencial** (mV)	[Ferri]/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	[Ferro]/ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	[Ferro]/ [Ferri]
1	0,588	imensurável	5,76	imensurável	imensurável
2	0,539	289,7	5,28		
3	0,493	269,1	4,83		
4	0,445	255,2			
5	0,397	244,7			
6	0,297	225,6	2,91		
7	0,248	216,7	2,68	3,33	
8	0,211	209,9			
9	0,162	200,0	1,59		
10	0,143	195,6	1,40		

\*Coeficiente de absorvidade molar =  $1,02 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , caminho óptico = 1,00 cm.

\*\* Potencial medido na célula eletroquímica usando platina e Ag/AgCl (em KCl saturado, pH 7, 25 °C, 0,197V vs ENH) como eletrodos de trabalho e de referência, respectivamente.

Para o processo em análise, pede-se:

- o preenchimento dos espaços em branco na tabela acima;
- o potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) e o número de elétrons envolvidos ( $n$ ) na reação de redução do ferricianeto a ferrocianeto (este número pode não ser inteiro) a partir de um gráfico construído com os dados de 04 a 10 da tabela.

**RESPOSTA:**

- a) Para o cálculo das concentrações de ferrocianeto e ferricianeto usa-se a lei de Lambert-Beer, através dos dados de absorvância e relação de balanço de matéria:

$$A = \epsilon bC$$

$$[Ferri]_{inicial} = [Ferro]_x + [Ferri]_x$$

Assim, os valores a serem preenchidos na tabela são:

Dados	Absorvância* (420 nm)	Potencial** (mV)	[Ferri]/ 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	[Ferro]/ 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	[Ferro]/ [Ferri]
1	0,588	imensurável	5,76	imensurável	-
2	0,539	289,7	5,28	0,47	0,089
3	0,493	269,1	4,83	0,93	0,193
4	0,445	255,2	4,36	1,40	0,321
5	0,397	244,7	3,89	1,87	0,481
6	0,297	225,6	2,91	2,85	0,979
7	0,248	216,7	2,68	3,33	1,37
8	0,211	209,9	2,07	3,69	1,78
9	0,162	200,0	1,59	4,17	2,62
10	0,143	195,6	1,40	4,36	3,11

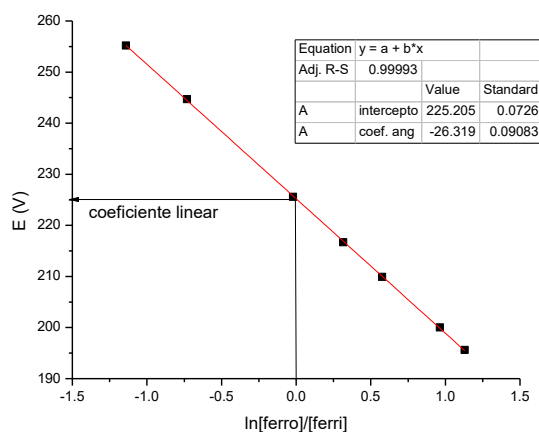
- b) O gráfico é construído usando Equação de Nernst e os dados da tabela, obtendo-se os valores de  $\ln([Ferro]/[Ferri])$ . Pelo método dos mínimos quadrados encontra-se a equação da reta.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ferro]}{[Ferri]}$$

A equação de reta obtida pelo gráfico é:  $y = 225,2 - 26,32x$

Coefficiente linear =  $E^o = 225,2 \text{ V}$

Coefficiente angular =  $RT/nF = -26,32 \dots$  Assim,  $n = 0,97$





**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**6ª Questão:** Uma alíquota de 50,00 mL de uma solução de um ácido orgânico fraco HX exigiu exatamente 48,40 mL de uma solução padrão de base forte para atingir o ponto final, usando um indicador (HInd) adequado. Quando exatamente 24,20 mL de base foram adicionados a uma segunda alíquota de 50,00 mL do ácido, contendo o indicador, a absorvância encontrada foi de 0,306 em 485 nm e 0,550 em 625 nm (usando uma cubeta de 1,00 cm de caminho óptico). Sabendo que somente o indicador absorve, calcule o pH da solução e o  $K_a$  do ácido fraco HX, sabendo que o  $pK_a$  do indicador é 5,69.

Espécie absorvente	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
	485 nm	625 nm
HInd	908	352
Ind <sup>-</sup>	104	1646

**RESPOSTA:**



Na metade do volume para o ponto de equivalência o pH da solução é igual ao  $pK_a$  do HX.

Assim, o pH da solução neste momento pode ser encontrado pelo uso das absorções das duas espécies coloridas do indicador usando a Lei de Lambert-Beer:  $A = \epsilon b C$   
Como as duas espécies do indicador absorvem nos mesmos comprimentos de onda tem-se:

$$A_{\text{Total}} = \epsilon_{\text{HInd}} b C_{\text{HInd}} + \epsilon_{\text{Ind}^-} b C_{\text{Ind}^-}$$

Assim, para 485 nm tem-se:

$$A_{485} = \epsilon_{\text{HInd}} \cdot b \cdot [\text{HInd}] + \epsilon_{\text{Ind}^-} \cdot b \cdot [\text{Ind}^-]$$

$$0,306 = 908 \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot [\text{HInd}] + 104 \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot [\text{Ind}^-]$$

Para 625 nm tem-se:

$$A_{625} = \epsilon_{\text{HInd}} \cdot b \cdot [\text{HInd}] + \epsilon_{\text{Ind}^-} \cdot b \cdot [\text{Ind}^-]$$

$$0,550 = 352 \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot [\text{HInd}] + 1646 \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot [\text{Ind}^-]$$

Resolve-se o sistema de equações e tem-se as concentrações das espécies absorventes do indicador:

$$[\text{Ind}^-] = 2,68 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HInd}] = 3,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, o pH da solução na metade da titulação é:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \rightarrow 10^{-5,69} \cdot 306 \times 10^{-4} / 2,68 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = 2,33 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2,33 \times 10^{-6}) \Rightarrow \text{pH} = 5,63$$

Portanto, o  $K_a$  do ácido HX é:

$$K_a = 10^{-5,63} \text{ ou } K_a = 2,34 \times 10^{-6}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**7ª Questão:** Considerando a Lei Limite de Debye-Hückel, calcule a força eletromotriz da pilha  $\text{Cr}|\text{CrSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4 (1 \text{ mmol L}^{-1})|\text{H}_2(\text{g}, p = 1 \text{ bar})|\text{Pt}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Constante de Debye-Hückel (A) para a água:  $A = 0,51$ .

**RESPOSTA:**

Reação da célula:  $\text{Cr}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CrSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (1)$$

$$a_i = c_i \gamma_i \quad (2)$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0591}{2} \left( \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]} \cdot \frac{1}{(\gamma_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \right) \quad (4)$$

$$\varepsilon = 0,4 + 0,0295 (\log[(0,002)^2(0,001)] + 0,0295 \log \gamma_{\pm}^3) \quad (5)$$

$$\varepsilon = 0,4 - 0,2478 + 0,0885 \log \gamma_{\pm} \quad (6)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad (7)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i = \frac{1}{2} (0,002 \times 1^2 + 0,001 \times 2^2) = 0,003 \quad (8)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \times 2 \times \sqrt{0,003} = -0,0558 \quad (9)$$

$$\varepsilon = 0,1522 + 0,0885 \times (-0,0558) = 0,147 \text{ V} \quad (10)$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**8ª Questão:** A partir dos dados listados abaixo, use a desigualdade de Clausius para justificar a espontaneidade da reação  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Composto	$\Delta_f H_{298}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	0,0	191,61
$\text{H}_2(\text{g})$	0,0	130,68
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11	192,45

**RESPOSTA:**

$$\Delta_r H^0 = 2 \times (-46,11 \text{ kJ mol}^{-1}) = -92,22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = (2 \times 192,45 \text{ J mol}^{-1}) - (191,61 \text{ J mol}^{-1} + 3 \times 130,68 \text{ J mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S^0 = -198,75 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 \text{ da vizinhança} = \frac{92220}{298} = 309,46 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{total} S^0 = 309,46 + (-198,75) = 110,71 \text{ J mol}^{-1}$$

Como  $\Delta_{total} S^0 > 0$ , a reação é espontânea a  $25^\circ\text{C}$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**9ª Questão:** As soluções aquosas dos íons complexos  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  são, respectivamente, violeta, azul e verde. Para essas espécies, pede-se:

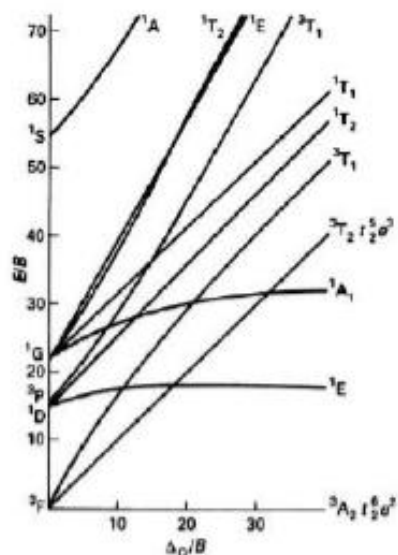
- as transições permitidas por spin;
- a ordem crescente (qualitativa) de parâmetros nefelauxéticos ( $\beta$ , do menor para o maior). OBS: en = etilenodiamina.

**Resposta:** A resolução da questão deve usar o diagrama de Tanabe-Sugano para configurações  $nd^8$ .

Assim:

$$(a) \quad v_1: {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F); v_2: {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F); v_3: {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F).$$

$$(b) \quad \beta([\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}) < \beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) < \beta([\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+})$$



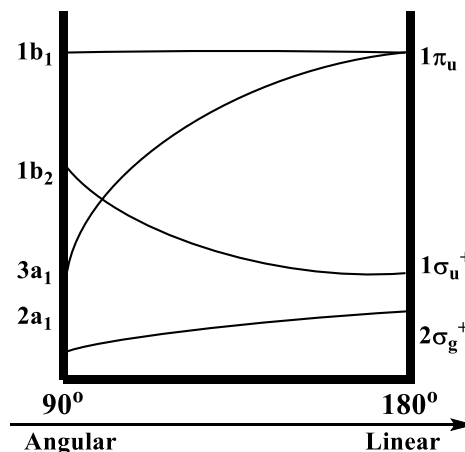
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

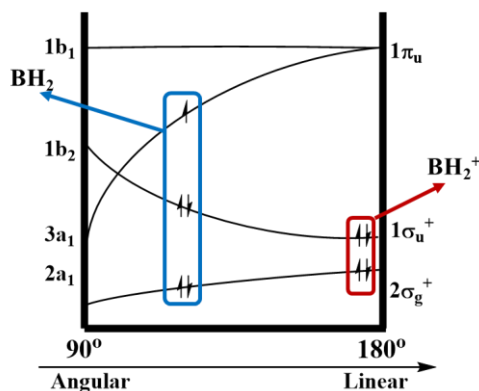
**10ª Questão:** A molécula de  $\text{BH}_2$  passa de polar, no estado fundamental, para apolar, após ionização ( $\text{BH}_2^+$ ). Baseado no diagrama de Walsh para moléculas do tipo  $\text{AH}_2$  (representado ao lado), pedese para a molécula de  $\text{BH}_2$ :

- os grupos pontuais nos estados fundamental e ionizado;
- o diagrama qualitativo de orbitais moleculares nos estados fundamental e ionizado.

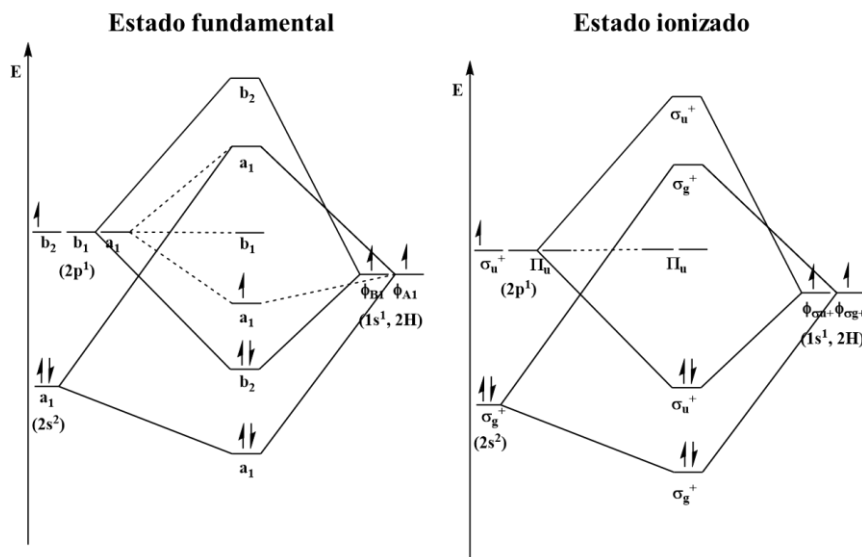


**Resposta:**

(a) A molécula de  $\text{BH}_2$  passa de polar (angular,  $C_{2v}$ ) no estado fundamental para apolar (linear,  $D_{\infty h}$ ) após ionização devido a uma configuração eletrônica de mais baixa energia em geometria linear, conforme previsto pelo diagrama de Walsh.



(b)

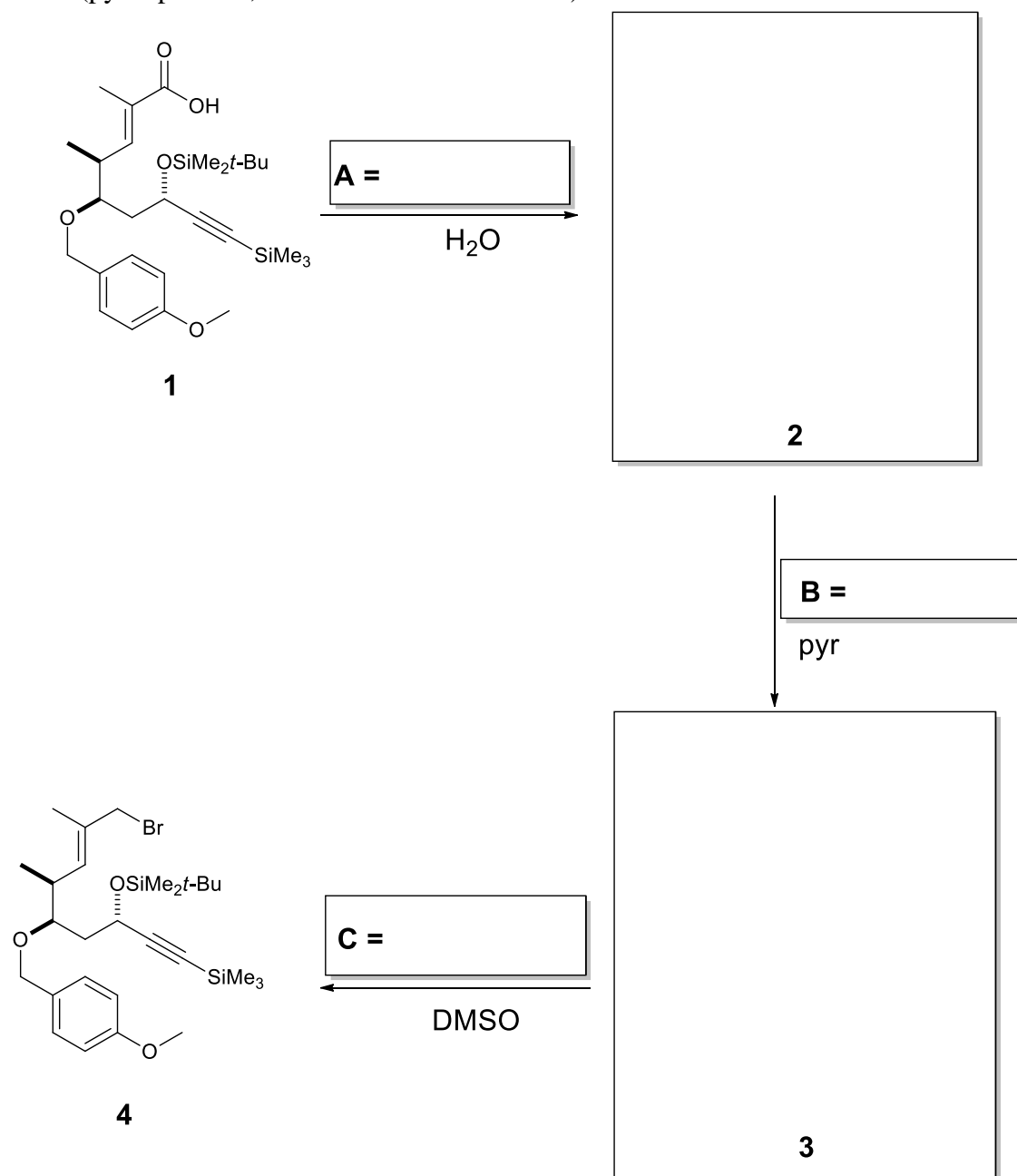


RESERVADO À COMISSÃO

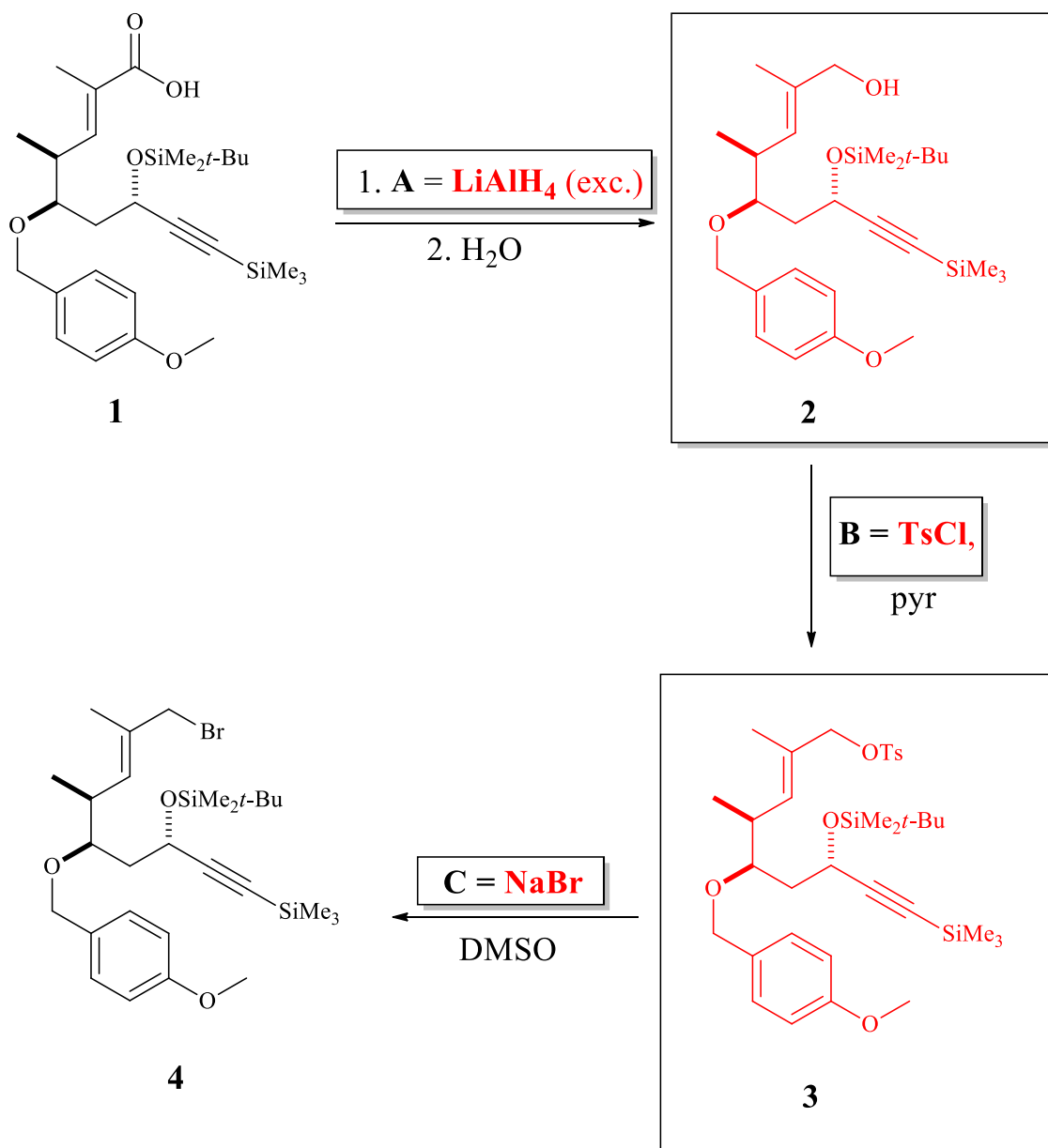
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

**11ª Questão:** O brometo alílico **4** foi preparado como intermediário chave na síntese total de um análogo de amfidinolida-N, um potente agente citotóxico isolado do organismo marinho *Amphidinium* sp. (*Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2119-2157). Complete no esquema reacional os reagentes **A**, **B** e **C**, bem como as fórmulas estruturais dos produtos **2** e **3**. (pyr = piridina; DMSO = dimetilsulfóxido)



**Resposta:**



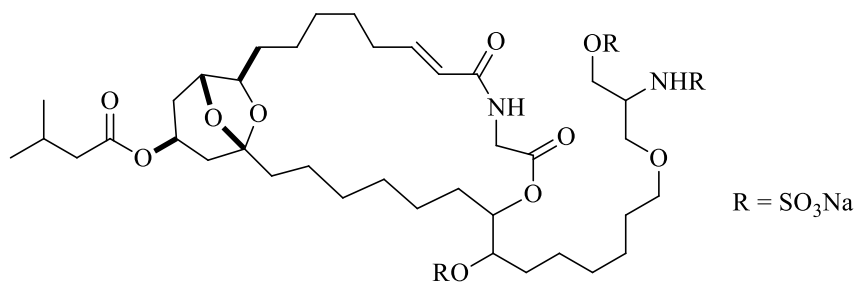
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

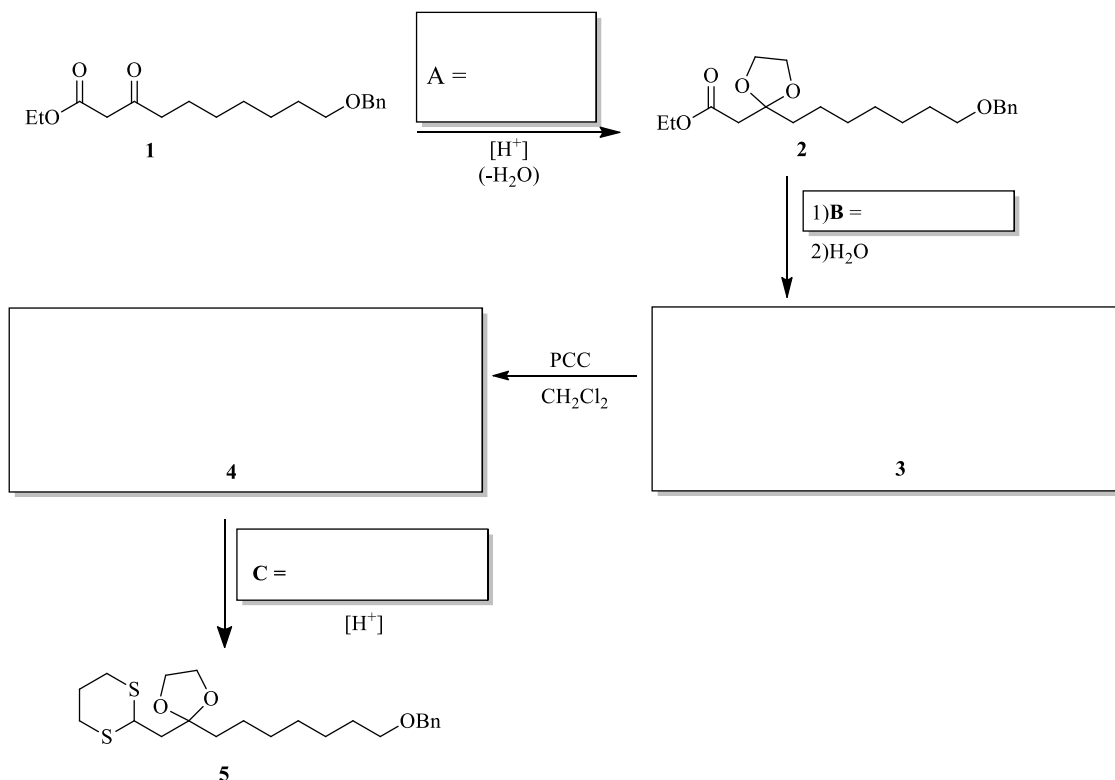
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

**12ª Questão:** O trissulfato de ciclodidemniserinol (Figura 1) é um inibidor natural da enzima HIV-1 integrase, que tem a função de inserir o DNA pró-viral no cromossomo-alvo do hospedeiro. A preparação do composto **5**, foi estudada durante a síntese total do trissulfato de ciclodidemniserinol (*Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 4587-4591). Complete no Esquema 1 os reagentes **A**, **B** e **C**, bem como as fórmulas estruturais dos produtos **3** e **4**. (PCC = Clorocromato de piridínio).

Figura 1. Trissulfato de ciclodidemniserinol



Esquema 1.





**Resposta:**

