



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)/2021.1

DOCTORADO

Data: 17/08/2021 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.**

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

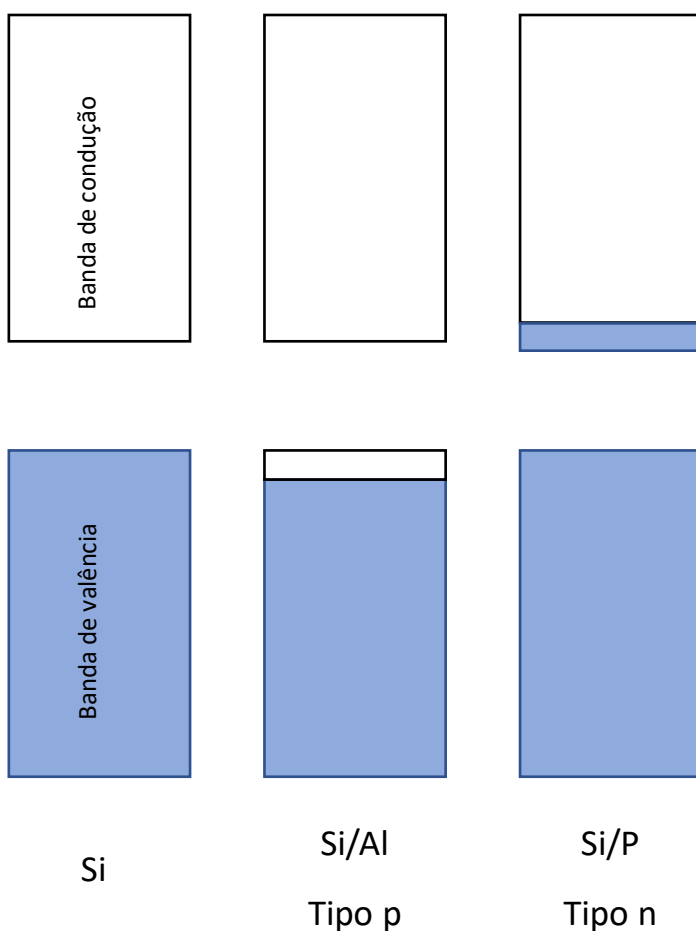
1ª Questão: : Explain why the boiling point of ethyl alcohol is higher than for ethyl ether, even having the same molecular formula.

Resposta: Apesar de terem a mesma fórmula molecular, C_2H_6O , o álcool etílico, etanol, é uma molécula polar, apresentando além de interações do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. O éter etílico não possui ligações de hidrogênio, portanto menores forças de interação entre suas moléculas.

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

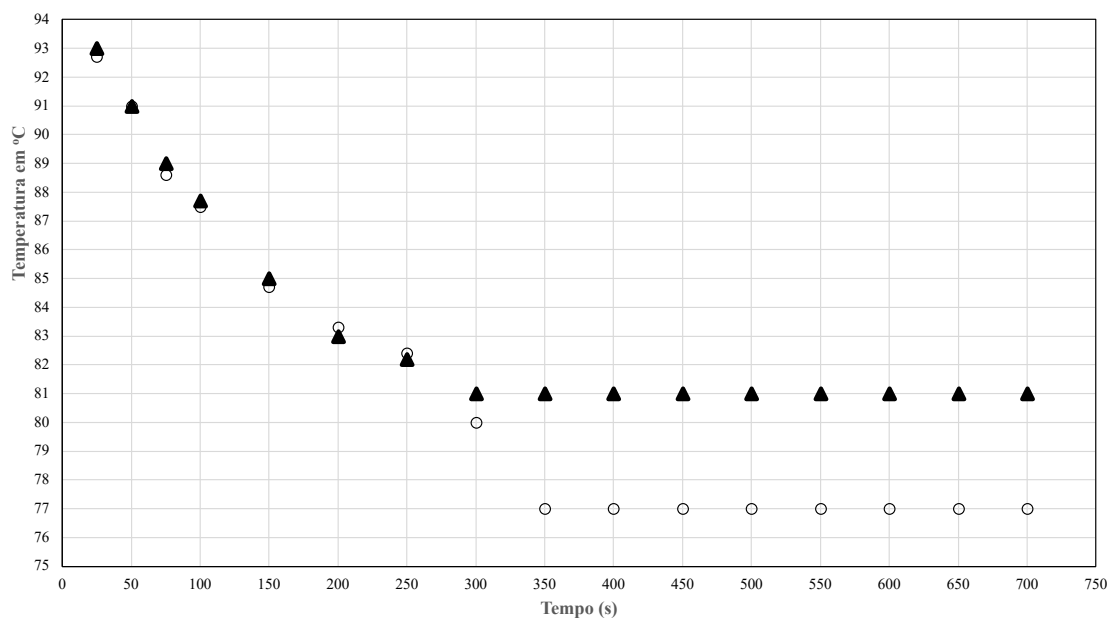
2ª Questão: O Si é um semicondutor que, quando dopado com Al ou P pode gerar espécies com maior condutividade elétrica. Usando a teoria de bandas, apresente os diagramas para o Si puro e dopado com Al e com P, indicando o tipo de semicondutor gerado em cada caso.

Resposta:



QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: Uma dada Substância não iônica foi analisada por analisada por crioscopia. No experimento, o solvente (naftaleno) foi aquecido até uma temperatura acima de sua temperatura de fusão e, em seguida sua temperatura foi monitorada a cada 30 s em repouso. A seguir, adicionou-se 1,0 g de uma substância desconhecida ao solvente (10,0 g) e o mesmo procedimento foi realizado. As temperaturas dos sistemas foram monitoradas a cada 30 s e são apresentadas no gráfico a seguir. Sabendo que o K_c do solvente é $K_c = 6,9^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ e sua massa molar é 128 g mol^{-1} , determine a massa molar da substância desconhecida.



Resposta:

Como a propriedade é crioscopia, existe o abaixamento da temperatura de fusão: então a temperatura de fusão do solvente é a curva superior e é 81°C

A variação de temperatura é 4°C então:

$$\Delta T_c = \text{molalidade} \cdot K_c$$

$$\text{Molalidade} = 4^\circ\text{C} / 6,9^\circ\text{C kg mol}^{-1} = 0,58 \text{ mol Kg}^{-1}.$$

$$0,01 \text{ kg solvente} \times \frac{0,58 \text{ mol}}{1 \text{ kg solvente}} = 0,0058 \text{ mol soluto}$$

$$1 \text{ mol soluto} \times \frac{1 \text{ g soluto}}{0,0058 \text{ mol soluto}} = 172,4 \text{ g}$$

Portanto a massa molar do soluto é $172,4 \text{ g mol}^{-1}$

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Determine o erro teórico da titulação de 25,0 mL de uma solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, sabendo-se que o pH no ponto final da titulação foi igual a 4,5.

Resposta:

$$Erro \% = \frac{([OH^-] - [H^+])}{c_a} \times 100$$

Se no ponto final temos:

$$pH = 4,5 \quad [H_3O^+] = 3,16 \times 10^{-5}$$

$$pOH = 9,5 \quad [OH^-] = 3,16 \times 10^{-10}$$

$$\text{Logo:} \quad Erro \% = \frac{([3,16 \times 10^{-10}] - [3,16 \times 10^{-5}])}{\frac{0,01}{2}} \times 100$$

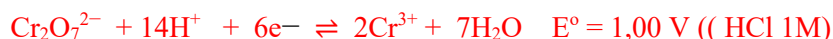
$$Erro \% = -0,632 \%$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

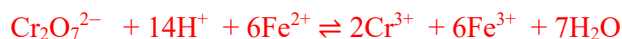
5ª Questão: Calcular o potencial E (Volts) no ponto de equivalência para a titulação de Fe^{2+} $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,100 \text{ N}$ em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Considere o volume total no ponto de equivalência de $200,00 \text{ mL}$ (ajustado com adição de água).

Resposta:

Semi-reações:



Reação total



No ponto de equivalência:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

Aplicando a equação de Nernst nas duas semi-reações (usando o potencial formal em HCl $1,0 \text{ M}$)

$$1) E_{\text{Fe}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$2) 6E_{\text{Cr}} = 6(0,10) - 0,0592/6 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Combinado as duas expressões, e multiplicando a (2) por 6, temos:

$$E_{\text{Fe}} = 0,70 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$6E_{\text{Cr}} = 6(0,10) - 0,0592 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Somando as equações e sabendo que no ponto de equivalência $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Cr}}$, temos:

$$(E_{\text{Fe}} + 6E_{\text{Cr}}) = 7E = 0,70 + 6(0,10) - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} \right)$$

Substituindo as concentrações das espécies em equilíbrio, sabendo que $[H^+] = 1,0$, temos a equação final: $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$ e $[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$, temos:

$$7E = (0,70 + 6(1,00) - 0,0592 \log (2/3 [Fe^{3+}]^3))$$

Calculando, no PE, $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mmols}/200 \text{ mL} = 0,01M$

$$E = (6,70 + 0,18)/7$$

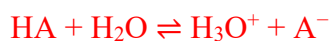
$$E = 0,96 \text{ V}$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Um químico industrial preparou um 1,0 litro de solução tampão composta de um ácido fraco (HA, $K_a = 1 \times 10^{-5}$) e sua base conjugada (NaA) ambas $0,00001 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH da solução.

Resposta:

Sabendo que $K_a = 1 \times 10^{-5}$, usando balanço de massa e carga determine o pH da solução tampão



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

$$1) K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Balanço de massa:

$$1) C_a + C_b = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$2) C_b = [\text{Na}^+]$$

Balanço de carga:

$$3) [\text{H}^+] = [\text{Na}^+] + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$4) [\text{A}^-] = C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Combinando as equações 1 e 4, temos:

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

Usando a equação 1

$$1) [\text{H}^+] = K_a (C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) / (C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]), \text{ resolvendo para } [\text{H}^+] \gg \gg [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = K_a(C_a - [\text{H}^+] + K_w/[\text{H}^+]) / (C_b + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+])$$

$$[\text{H}^+]^2 + C_b [\text{H}^+] + K_w = K_a C_a - K_a [\text{H}^+] + K_w K_a$$

$$[\text{H}^+]^2 + C_b [\text{H}^+] + K_a [\text{H}^+] - K_a C_a = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 + (C_b + K_a) [\text{H}^+] - K_a C_a = 0$$

Resolvendo a equação quadrática:

$$[\text{H}^+]^2 + (1 \times 10^{-5} + 10^{-5}) [\text{H}^+] - 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 + (2 \times 10^{-4}) [\text{H}^+] - (1 \times 10^{-10}) = 0$$

Resolvendo

$$[\text{H}^+] = 4,14 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,4$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

7ª Questão: Para o grafite, $\bar{C}_p/R = -0.637 + 7,049 \times 10^{-3}(K^{-1})T - 51,99 \times 10^{-7}(K^{-2})T^2$. Calcule a variação de entalpia se a temperatura de 2,0 mols de grafite é aumentada de 25°C para 1226,85 °C sob 1,0 atm de pressão. Dado: $dH = C_p dT$.

Resolução

A pressão constante, $dH = C_p dT \therefore \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} [-0.637 + 7,049 \times 10^{-3}(K^{-1})T - 51,99 \times 10^{-7}(K^{-2})T^2] dT$$

$$\Delta H = \left[-0,637(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \times 7,049 \times 10^{-3} K^{-1} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} (51,99 \times 10^{-7} K^{-2}) (T_2^3 - T_1^3) \right] \times R$$

$$\Delta H = \left[-0,637(1500K - 298,15K) + \frac{1}{2} (7,049 \times 10^{-3} K^{-1}) (1500^2 K^2 - 298,15^2 K^2) - \frac{1}{3} (51,99 \times 10^{-7} K^{-2}) (1500^3 K^3 - 298,15^3 K^3) \right] \times R$$

$$\Delta H = [-765,57845 K + 7616,820132 K - 5802,944306 K] \times R$$

$$\Delta H = 1048,297376 K \times 8,314 J K^{-1} mol^{-1}$$

$$\Delta H \approx 8,716 kJ mol^{-1}$$

Para 2,0 mols, $\Delta H = (2,0 mols) \times 8,716 kJ mol^{-1} \approx \mathbf{17,432 kJ}$.

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: A reação química $\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{HCl}_{(\text{aq})}$, ocorre em uma célula eletroquímica que consiste de um eletrodo de hidrogênio e outro de Ag-AgCl. Os valores padrões das forças eletromotrizes (ε^o) para essa célula no intervalo de temperatura de 0°C a 90°C a 1,0 bar são ajustados através da expansão em série de Taylor:

$$\varepsilon^o = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + d(T - T_0)^3.$$

Sendo:

$$T_0 = 273,15$$

$$a = 0,23643 \text{ V}$$

$$10^4 b = -4,8621 \text{ V K}^{-1}$$

$$10^6 c = -3,4205 \text{ V K}^{-2}$$

$$10^9 d = -5,869 \text{ V K}^{-3}.$$

Sendo a , b , c e d são constantes e T_0 é a temperatura inicial do intervalo de medidas de temperaturas. Encontre a variação da entropia padrão (ΔS^o) à 10°C para a reação dessa célula. **Dados:** $\Delta S^o = nF \left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Resolução

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P = b + 2c(T - T_0) + 3d(T - T_0)^2$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P = b + 2c(10\text{K}) + 3d(10\text{K})^2$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P &= -4,8621 \times 10^{-4} \text{ V/K} + 2 \times (-3,4205 \times 10^{-6} \text{ V/K}^2) \times 10\text{K} \\ &\quad + 3 \times (-5,869 \times 10^{-9} \text{ V/K}^3) \times 100\text{K}^2 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P = -5,5286 \times 10^{-4} \text{ V/K}.$$

$$\text{Assim, } \Delta S_{283,15}^o = nF \left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P = 2 \times 96485 \text{ C/mol} \times (-5,5286 \times 10^{-4} \text{ V/K})$$

$$\Delta S_{283,15}^o \approx -106,6853 \text{ J/mol K}$$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: Os espectros vibracionais Raman e na região do infravermelho de uma molécula hipotética de formulação XY_4 , em que X é o átomo central, apresentam três bandas de frequências não coincidentes atribuídas a modos vibracionais tal como detalhado a seguir:

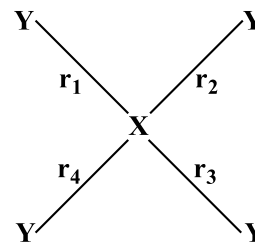
Raman: dois modos de estiramento e um de deformação;

Infravermelho: um modo de estiramento e dois de deformação.

Para esta molécula, indique as simetrias dos modos vibracionais de estiramento.

Resposta

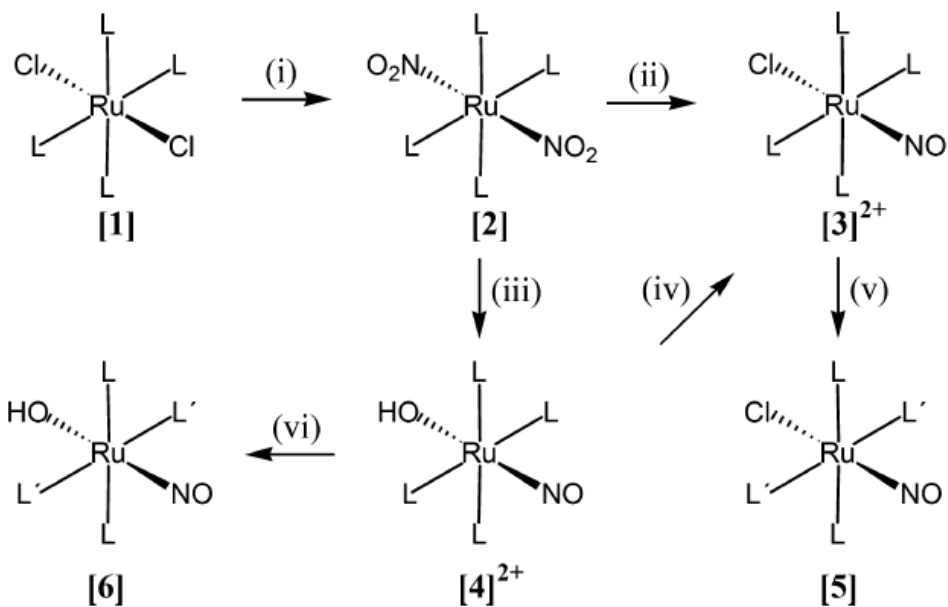
O número de bandas bem como a não coincidência de frequências indicam que a molécula hipotética pertence ao grupo pontual D_{4h} . A representação redutível dos nove modos vibracionais (Γ_{VIB}) da molécula ($3N - 6 = 9$), obtida pela aplicação das operações do grupo D_{4h} às coordenadas cartesianas dos átomos, resulta em $\Gamma_{VIB} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$. Aplicando-se as operações desse grupo às bases r_1 a r_4 (figura ao lado) que correspondem aos estiramentos da molécula, tem-se a representação redutível associada aos modos de estiramento, ou seja, as **simetrias dos modos de estiramento: $A_{1g} + B_{1g} + E_u$** .



O modo E_u é ativo apenas no infravermelho enquanto os modos A_{1g} e B_{1g} são ativos apenas no Raman correspondendo, assim, à observação de somente uma banda de estiramento no infravermelho e duas bandas de estiramento no espectro Raman.

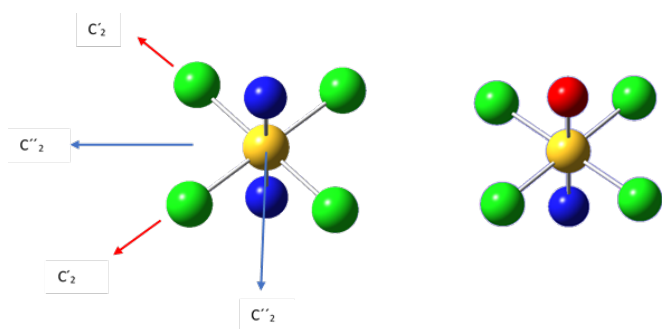
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

10ª Questão: A reação (ii) ilustrada na Figura abaixo ocorre na presença de HCl (12 mol L⁻¹) e metanol. Considerando as bases de Lewis como esferas, indique quais elementos de simetria são perdidos quando o complexo [2] é convertido ao complexo [3]²⁺.



Fonte: Inorg. Chem. 2018, 57, 10702–10717

Resolução:



D_{4h} ($h = 12$) \rightarrow C_{4v} ($h = 8$)

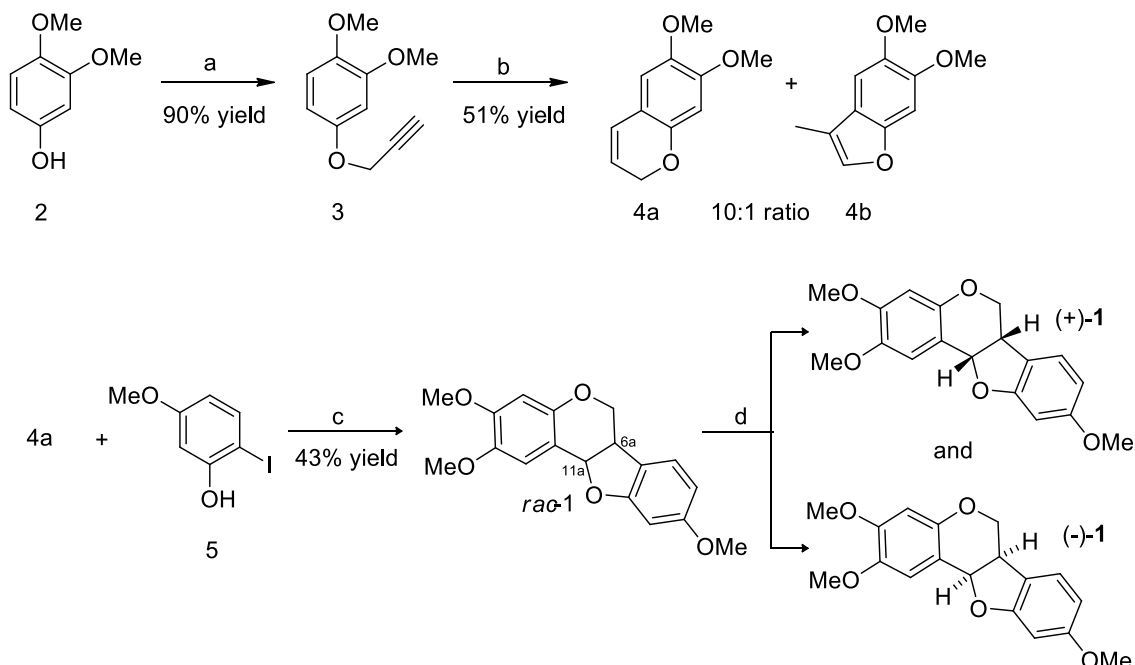
D_{4h}	E	$2C_4$ (z)	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
----------	---	------------	-------	---------	----------	---	--------	------------	-------------	-------------

C_{4v}	E	$2C_4$ (z)	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
----------	---	------------	-------	-------------	-------------

Perde-se, então: i, $2S_4$, $C'_2(x)$, $C'_2(y)$ e $2C''_2$

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: A síntese racêmica do produto natural (*rac*)-2,3,9-trimetoxipterocarpano (*rac*-1) e a resolução dos produtos (Esquema 1) foi publicada em *ACS Med. Chem. Lett.* 2020, 11, 6, 1274–1280. Analise o Esquema 1 e as afirmativas a seguir.



Esquema 1. Síntese do 2,3,9-trimetoxipterocarpano racêmico (*rac*-1) e resolução dos enantiômeros: a) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, K_2CO_3 , DMF, 20°C , 22 h; b) JohnPhos Au(MeCN)SbF₆ (1 mol%), CH_2Cl_2 , 20°C , 1 h; c) dppe, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Ag_2CO_3 , acetona, 70°C , 48 h; d) HPLC em coluna quiral semi preparativa Daicel CH1RAPAK[®]IA, ⁱPrOH/hexano (7:3 v/v).

Analise as afirmativas a seguir:

- i) A reação da etapa “a” é S_N2 e o produto formado é o 1,2-dimetoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)benzeno. **(02)**
- ii) Os produtos formados na etapa “b” são estereoisômeros. **(04)**
- iii) É possível haver quatro substâncias distintas com a nomenclatura 2,3,9-trimetoxipterocarpano. **(08)**
- iv) A configuração absoluta de (+)-1 é 6a *S*, 11a *R*. **(16)**
- v) O produto da etapa “c” tem rotação óptica igual a zero. **(32)**

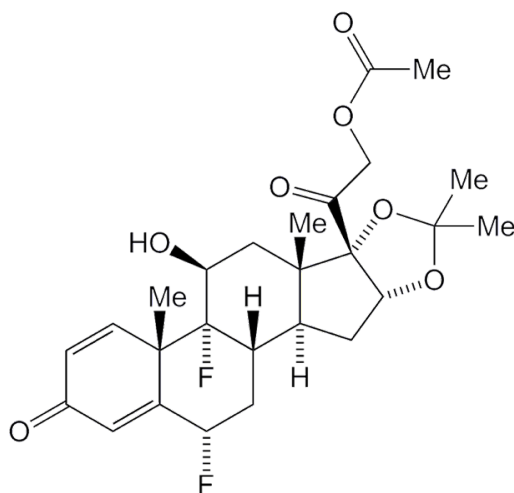
O somatório (números entre parênteses) das afirmativas verdadeiras é:

Resolução

Considerando os valores entre parêntese para cada afirmativa, o resultado do somatório da(s) afirmativa(s) correta(s) é: **(42)**

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

12ª Questão: A fluocinonida, cuja estrutura é mostrada abaixo, é um glicocorticoide usado como um profármaco em preparações anti-inflamatórias tópicas para tratar doenças de pele como eczema e dermatite. Ao penetrar na pele o fármaco ativo é liberado a partir da hidrólise de um grupo acetal.



Com relação à estrutura da fluocinonida e a liberação de seu fármaco ativo na pele, analise as afirmativas a seguir:

- A hidrólise de um grupo acetal da fluocinonida gera o fármaco ativo com a liberação de uma molécula de ácido acético ou etanóico. **(02)**
- Além do grupo acetal e do halogênio fluor, na estrutura da fluocinonida estão presentes grupos característicos das funções acetona, álcool e éter. **(04)**
- A fluocinonida possui 2⁹ estereoisômeros possíveis, sendo que somente um destes é seu enantiômero. **(08)**
- A hidrólise de um grupo acetal da fluocinonida gera o fármaco ativo com a liberação de uma molécula de acetona ou propanona. **(16)**
- Dos grupos funcionais presentes na fluocinonida, o de maior prioridade na nomenclatura IUPAC é a cetona. **(32)**

O somatório (número entre parênteses) das afirmativas corretas é:

Resolução:

Considerando os valores entre parêntese para cada afirmativa, o resultado do somatório da(s) afirmativa(s) correta(s) é: **(24)**