



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)/2021.2

MESTRADO

Data: 17/08/2021 Horário: 14h

Instruções gerais:

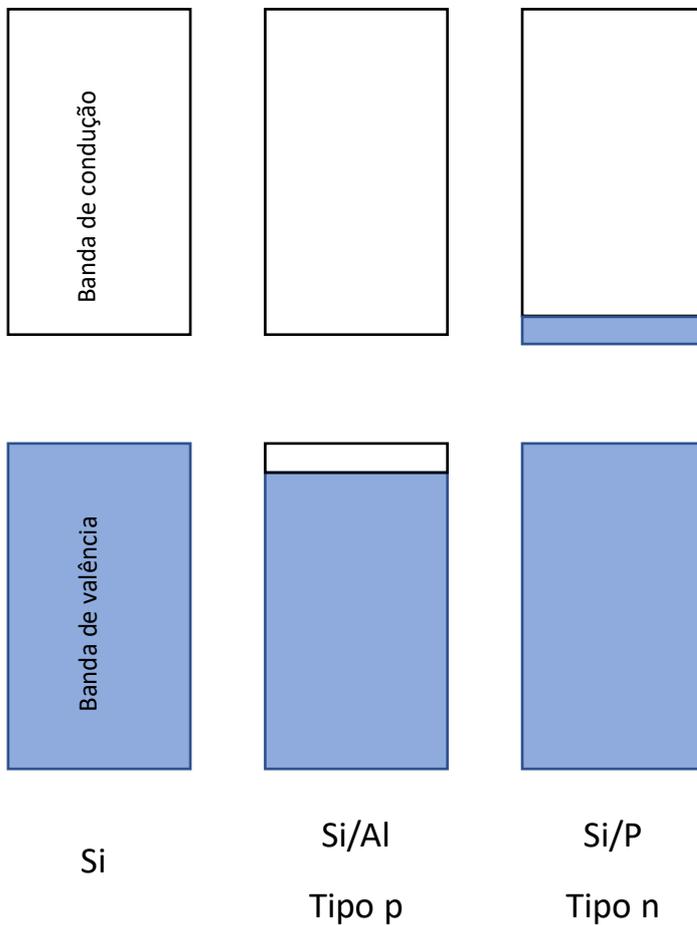
1. A prova consta de 8 (oito) questões.
2. A duração da prova é de 4 (quatro) horas.
3. Cada questão deve ser respondida na própria folha (frente e verso) do enunciado. Não serão corrigidas questões fora do espaço reservado às respostas.
4. Somente serão corrigidas as questões respondidas à caneta.
5. A questão redigida em inglês poderá ser respondida em português.
6. Para efeito de consulta, há material suplementar no final da prova.
7. Será permitido o uso de calculadora.
8. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.
9. 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.

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

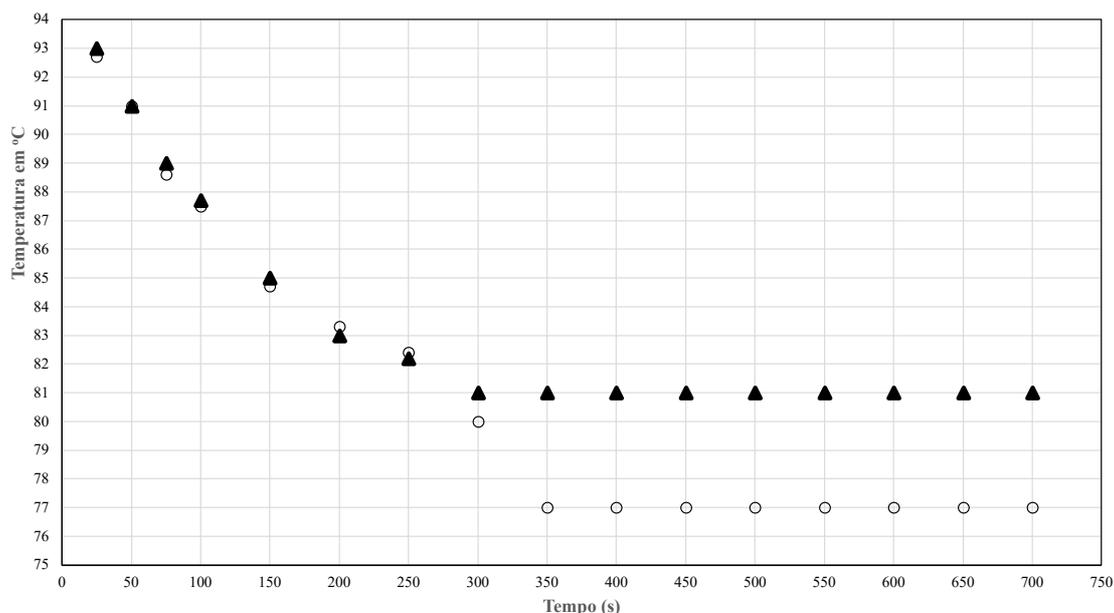
Resposta: Apesar de terem a mesma fórmula molecular, C_2H_6O , o álcool etílico, etanol, é uma molécula polar, apresentando além de interações do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. O éter etílico não possui ligações de hidrogênio, portanto menores forças de interação entre suas moléculas.

2ª Questão: O Si é um semiconductor 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 semiconductor gerado em cada caso.

Resolução:



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.



Resolução:

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:

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

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

Molalidade = número de mol/kg de solvente

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

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

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

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.

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

Se no ponto final temos:

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

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

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

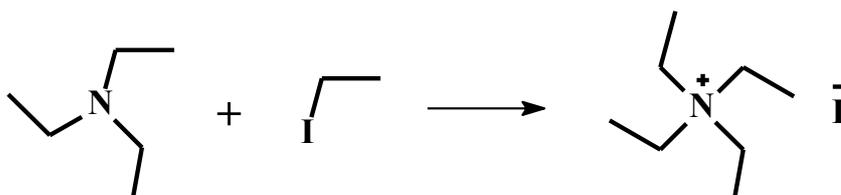
$Erro \% = -0,632 \%$

5ª Questão: O iodeto de tetraetilamônio, um sal de amônio quaternário também utilizado em síntese orgânica, pode ser preparado pela reação entre trietilamina e iodeto de metila. Quando conduzida a 25°C e em solução de nitrobenzeno, a reação entre trietilamina e iodeto de metila, ambos na concentração inicial de 0,02 mol L⁻¹, forneceram os resultados que se encontram listados abaixo. Determine a constante cinética da reação de ordem dois usando o método de integração.

Tempo (segundos)	325	1295	1530	1975
Porcentagem consumida (%)	31,4	64,9	68,8	73,7

Resolução:

Reação de segunda ordem global.



$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

Como os coeficientes estequiométricos, assim como as concentrações iniciais (C_i^0), dos reagentes são iguais, temos:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k(C_A^0 - x)^2$$

$$-\frac{dC_A}{(C_A^0 - x)^2} = kdt$$

$$\frac{1}{(C_A^0 - x)} = kt + \frac{1}{C_A^0}$$

$$x = C_A^0 * (\text{Porcentagem consumida}/100)$$

Tempo (segundos)	325	1295	1530	1975
1	72,88	142,45	160,25	190,11
$\frac{1}{(C_A^0 - x)}$				

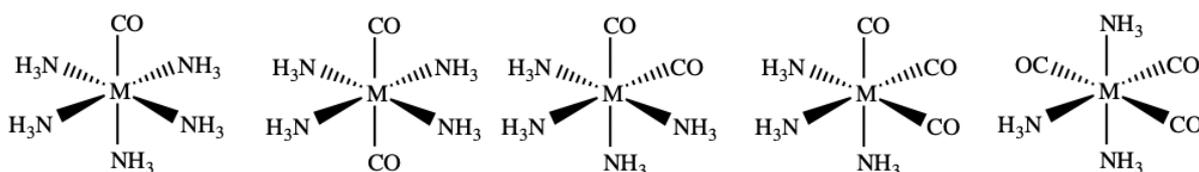
$$k = 0,0713 \left(\text{mol.s/L} \right)^{-1}$$

6ª Questão: Considere os íons complexos metálicos com fórmulas: $[M(\text{CO})(\text{NH}_3)_5]^{x+}$, $[M(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^{x+}$ e $[M(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]^{x+}$, sendo M = metal de transição. Identifique os isômeros geométricos e as estruturas apolares possíveis. Sua resposta DEVERÁ descrever os tipos de isômeros geométricos que podem existir e quantos compostos apolares podem ser encontrados.

Resolução:

Dois tipos de classes de isômeros geométricos: cis-trans e fac-mer (30% cada classe)

1 composto apolar: Somente trans- $[M(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]^{x+}$ (40%)



Sem isômeros

trans

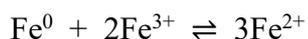
cis

fac

mer

Apolar

7ª Questão: Considere o equilíbrio:



Se Fe^0 está em equilíbrio com uma solução de Fe^{2+} , na qual a atividade do Fe^{2+} é igual a 0,100, qual é a atividade do íon Fe^{3+} ?

Resolução:

A reação acima representada é obtida pela soma das reações de meia célula:



Multiplicando a primeira por 2 e a segunda por 3 e invertendo a última:



$$\mathcal{E}^\circ = -0,036 \text{ V} - (-0,440 \text{ V}) = 0,404 \text{ V}$$

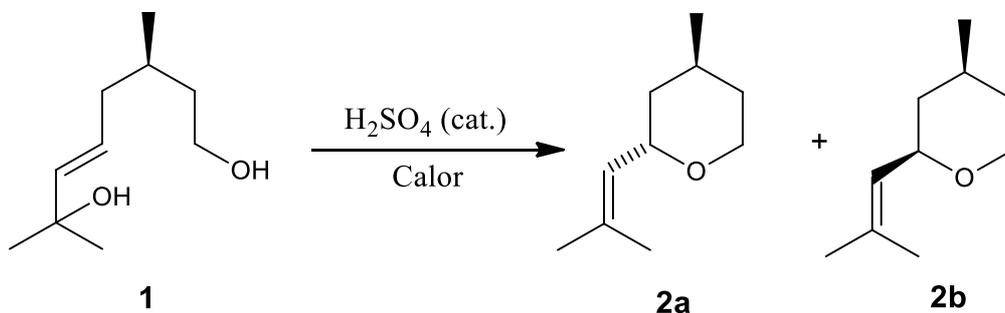
Como:

$$\log K = \frac{n\mathcal{E}^\circ}{0,05916\text{V}} \quad \text{e} \quad K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^3}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}$$

$$\log K = \frac{6(0,404)}{0,05916} = 40,973; \quad K = 9,41 * 10^{40};$$

$$\frac{0,100^3}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2} = 9,41 * 10^{40}; \quad a_{\text{Fe}^{3+}} = 1 * 10^{-22}$$

8ª Questão: O aroma agradável dos óleos voláteis da famosa rosa da Bulgária se deve em parte à presença da mistura dos terpenos **2a** e **2b**. Sabendo-se que os compostos **2a** e **2b** são conhecidos como óxido de rosas e que podem ser produzidos a partir do composto **1**, via reação mostrada abaixo, responda os itens a seguir:



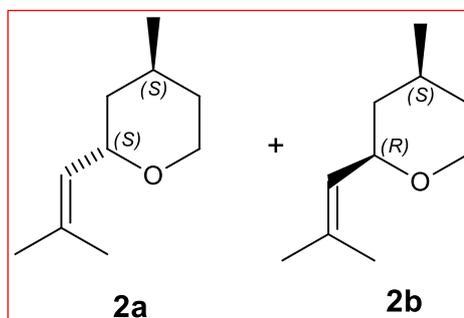
- Considerando-se os aspectos estereoquímicos, atribua a nomenclatura sistemática IUPAC para o substrato **1**.
- Utilizando-se os descritores adequados, atribua nas próprias estruturas as estereoquímicas para os centros estereogênicos de **2a** e **2b**.
- Qual a relação estereoisomérica existente entre os produtos **2a** e **2b**?
- Mostre o mecanismo que justifica a formação dos produtos **2a** e **2b**.

Resolução:

- Considerando-se os aspectos estereoquímicos, atribua a nomenclatura sistemática IUPAC para o substrato **1**.

Resposta: (3*R*, 5*E*)-3,7-dimetiloct-5-eno-1,7-diol

- Utilizando-se os descritores adequados, atribua nas próprias estruturas as estereoquímicas para os centros estereogênicos de **2a** e **2b**.

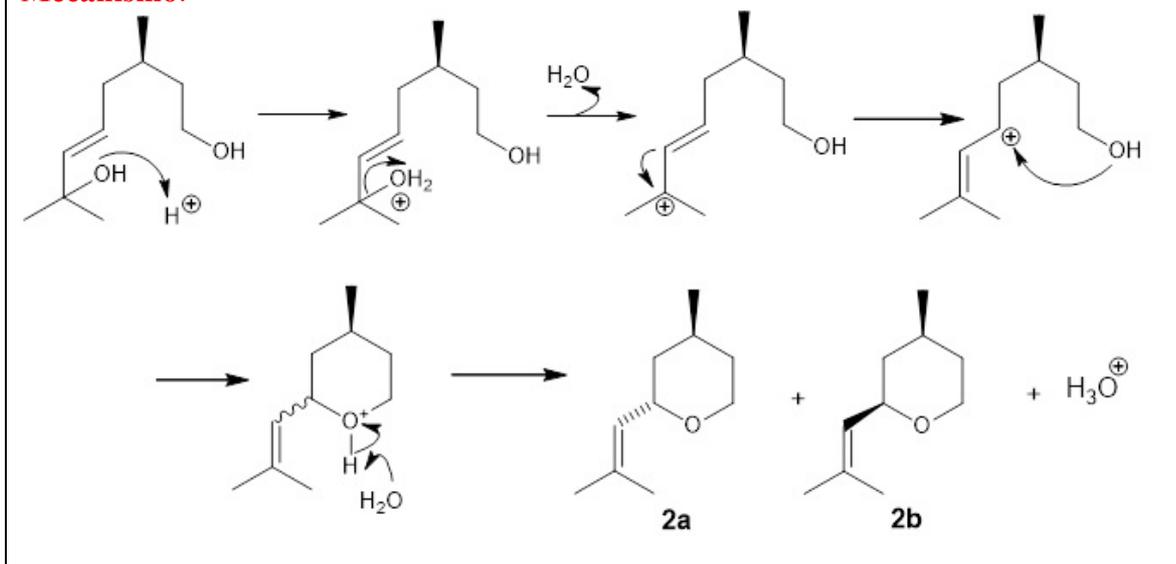


- Qual a relação estereoisomérica existente entre os produtos **2a** e **2b**?

Resposta: Diastereoisomérica ou diastereoisômeros.

d) Mostre o mecanismo que justifica a formação dos produtos **2a** e **2b**.

Mecanismo:



Resolução:

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