



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 –  
Edital 06/2021**

## **DOCTORADO**

**Data: 29/09/2021 Horário: 14h**

**Instruções gerais:**

1. A prova consta de 12 (doze) questões, sendo quatro questões de Conhecimentos Gerais em Química e quatro questões de Conhecimentos Específicos em Química Orgânica.
2. A duração da prova será 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.

**NOME DO CANDIDATO**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**1ª Questão:** A constante de velocidade de consumo de  $\text{CH}_3\text{Br}$  na reação  $\text{CH}_3\text{Br}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$  é dada por  $k = 2,8 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Assumindo que a velocidade de consumo é igual para ambos os reagentes e que não há reagente limitante, determine o pH da solução após 8h de reação a  $25^\circ\text{C}$ .

Dados:  $[\text{CH}_3\text{Br}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ , onde  $[ ]_0 =$  concentração inicial.

Resolução:

Utilizando as informações de consumo do reagente  $\text{CH}_3\text{Br}$  (1ª ordem), a equação a ser utilizada é:

$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$  (material suplementar), onde  $[A]$  e  $[A]_0$  referem às concentrações do reagente genérico  $A$  no tempo  $t$  e no início da reação, respectivamente. Substituindo pelos dados fornecidos no enunciado da questão, tem-se:

$$\ln[\text{OH}^-] = \ln(2,5 \times 10^{-3}) - (2,8 \times 10^{-4})(28800)$$

$$\ln[\text{OH}^-] = -14,05 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 7,9 \times 10^{-7}$$

Como  $pOH = -\log[\text{OH}^-]$ , então  $pOH = 6,1$

Sabendo que a  $25^\circ\text{C}$ ,  $pH + pOH = 14$  (material suplementar), então:

**pH = 7,9**

RESERVADO À COMISSÃO

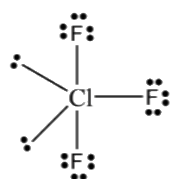
CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

**2ª Questão:** Draw the most stable Lewis structure for the molecules below and represent their geometry according to the valence shell electron pair repulsion theory. Give, also, the name for each of the geometries and hybridization of central atom.

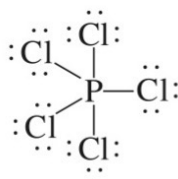
- a) chloride trifluoride
- b) phosphorus pentachloride
- c) sulphur tetrafluoride
- d) xenon tetrachloride

Resolução



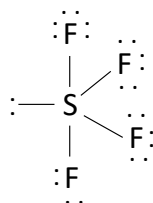
Geometria: Forma de T  
Hibridação:  $sp^3d$

**a**



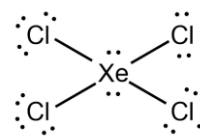
Geometria: Bipirâmide trigonal  
Hibridação:  $sp^3d$

**b**



Geometria: Gangorra  
Hibridação:  $sp^3d$

**c**



Geometria: Quadrado planar  
Hibridação:  $sp^3d^2$

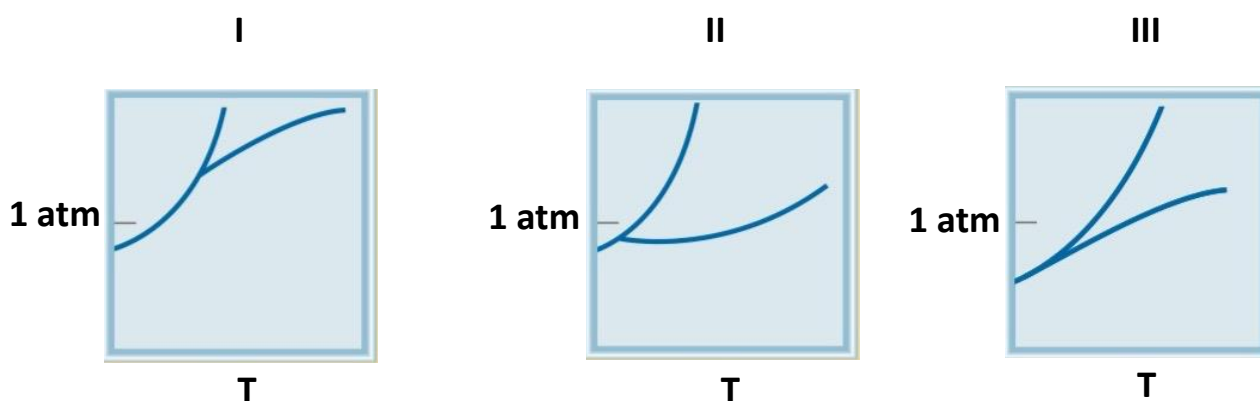
**d**

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: Admitindo pressão de 1 atm, indique, dentre os diagramas de fase ilustrados abaixo, aquele que corresponde a uma substância que experimenta sublimação ao invés de fusão quando aquecida. Justifique sua resposta.



Resolução

Para a substância sublimar é necessário que a pressão do ponto triplo esteja acima de 1 atm. Portanto a espécie representada pelo diagrama da Figura (I) sofre sublimação quando aquecida a 1 atm.

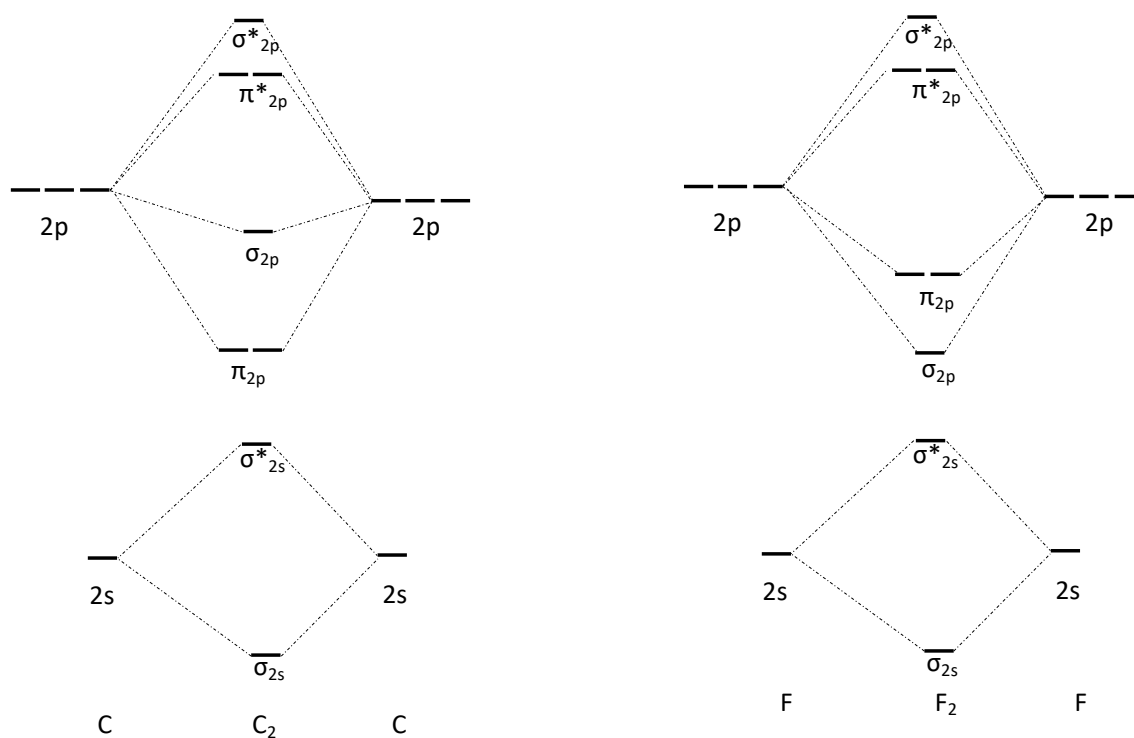
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

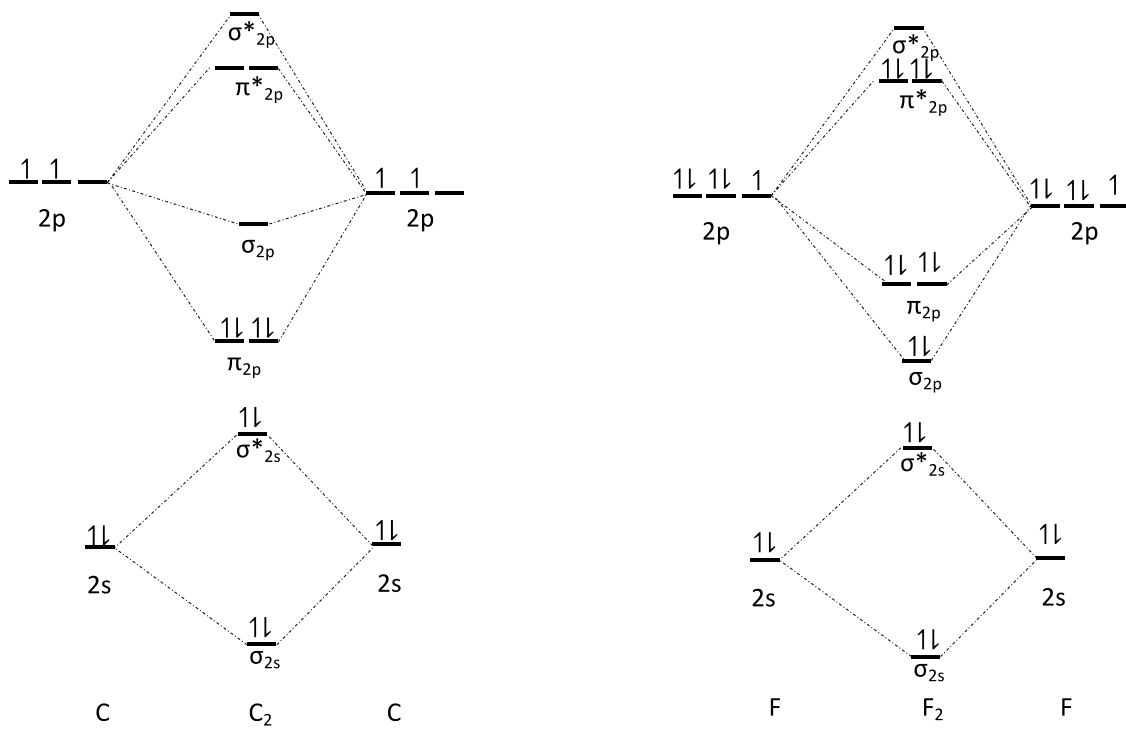
QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Os diagramas simplificados de orbitais moleculares para as espécies  $C_2$  e  $F_2$  são mostrados abaixo (os elétrons não estão representados). Explique como uma medida experimental pode comprovar a inversão nos orbitais  $\pi_{2p}$  e  $\sigma_{2p}$  para a espécie  $C_2$ .

Resolução



Fazendo-se a distribuição eletrônica nos OMs tem-se:



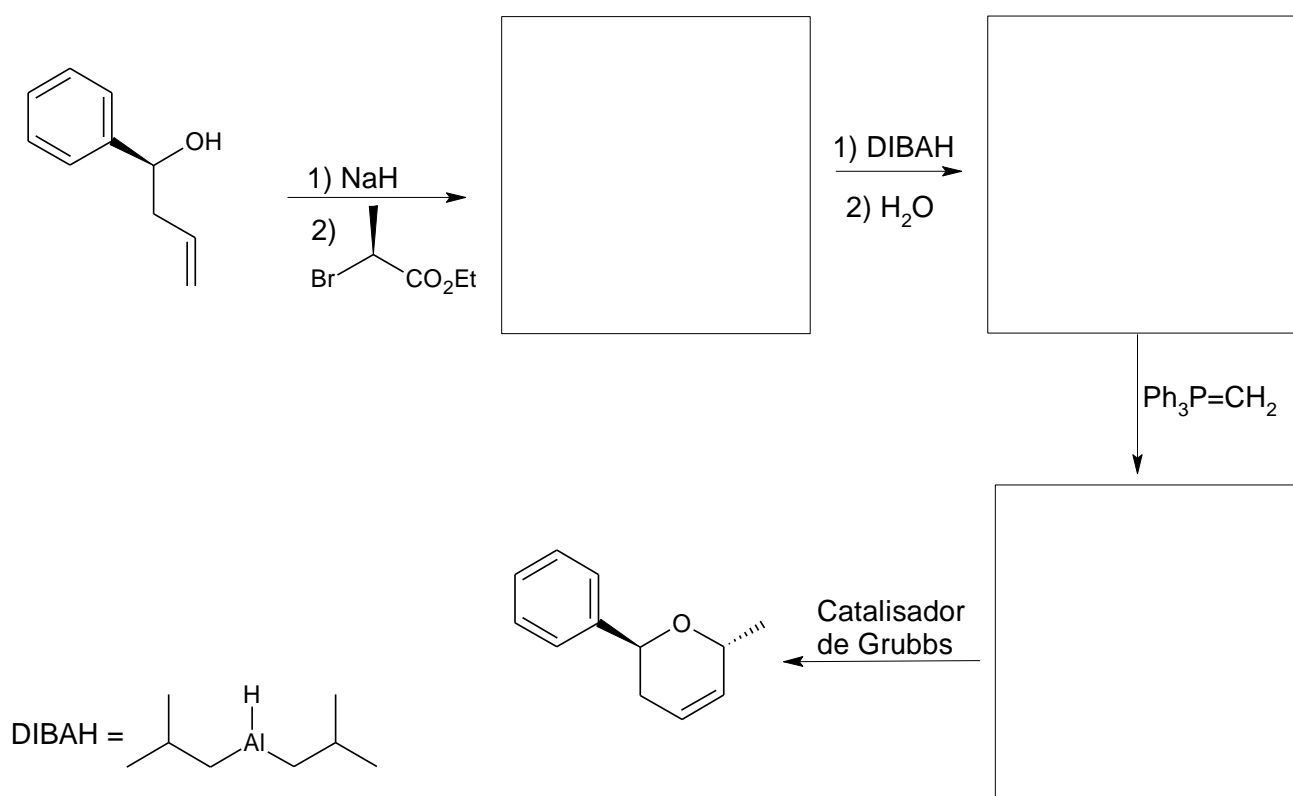
Se não houvesse inversão, haveria elétrons desemparelhados nos orbitais  $\pi_{2p}$ , portanto a espécie seria paramagnética. De forma contrária, a espécie é diamagnética devido à inversão entre os orbitais  $\pi_{2p}$  e  $\sigma_{2p}$ . Logo, uma medida de susceptibilidade magnética do  $C_2$  comprovaria a inversão dos orbitais.

RESERVADO À COMISSÃO

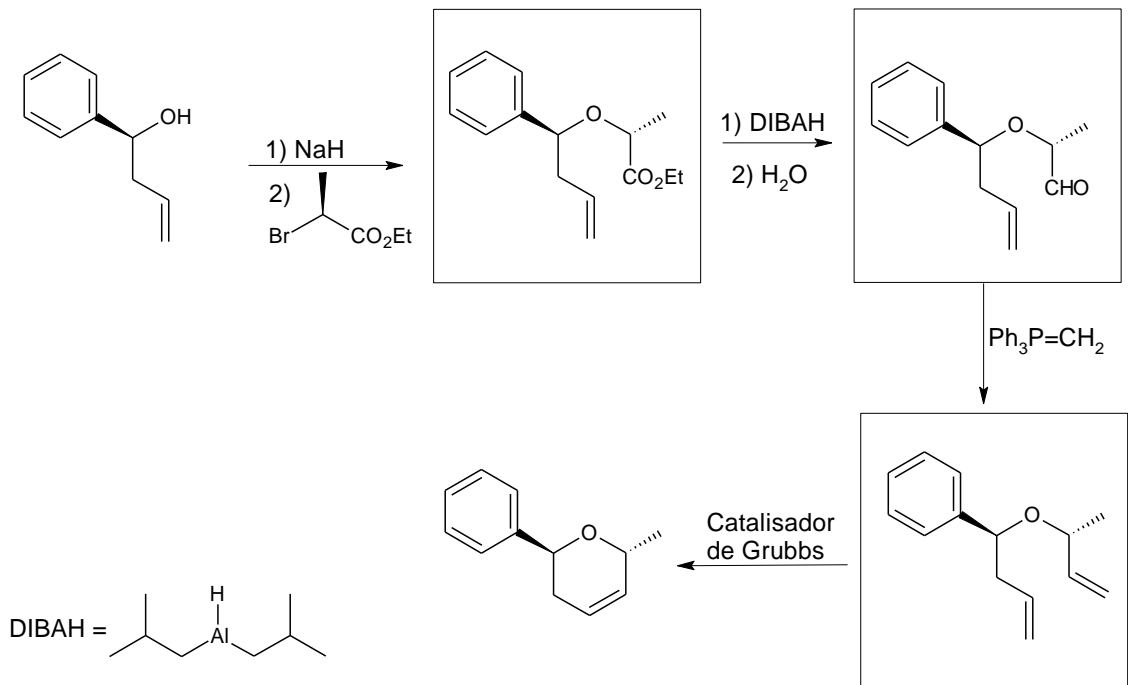
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

5ª Questão: O esquema reacional abaixo representa uma série de reações de metátese de olefinas, responsáveis pelo Prêmio Nobel de Química de 2005. Dessa forma, considerando os aspectos estereoquímicos, complete o esquema com as estruturas corretas dos intermediários formados em cada etapa.



Resolução





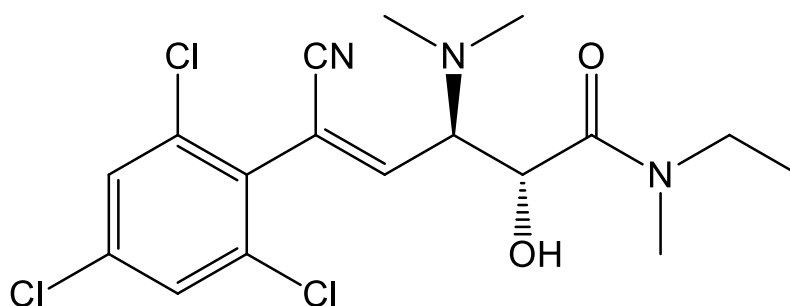
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

6ª Questão: Para a estrutura química abaixo pede-se:

- Fornecer a nomenclatura IUPAC (sem descritores estereoquímicos).
- Assinalar os descritores estereoquímicos (assinalar na estrutura).
- Citar as funções orgânicas correspondentes aos grupos característicos presentes.



Resolução

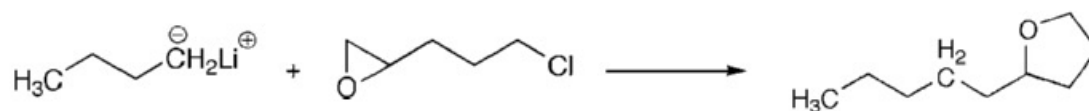
- 5-ciano-3-(dimetilamino)-*N*-etil-2-hidroxi-*N*-metil-5-(2,4,6-triclorofenil)pent-4-enamida
- (2*R*,3*R*,4*Z*)
- Amida, álcool, amina, nitrila, hidrocarboneto-alceno, hidrocarboneto-aromático.

RESERVADO À COMISSÃO

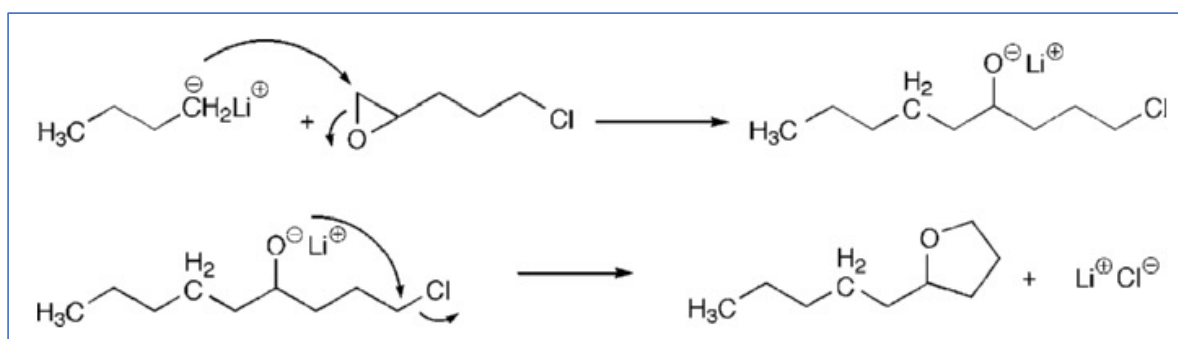
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

7ª Questão: Abaixo temos a reação entre um composto organolítico e um epóxido clorado. Proponha o mecanismo reacional que justifique a formação do produto obtido.



Resolução:

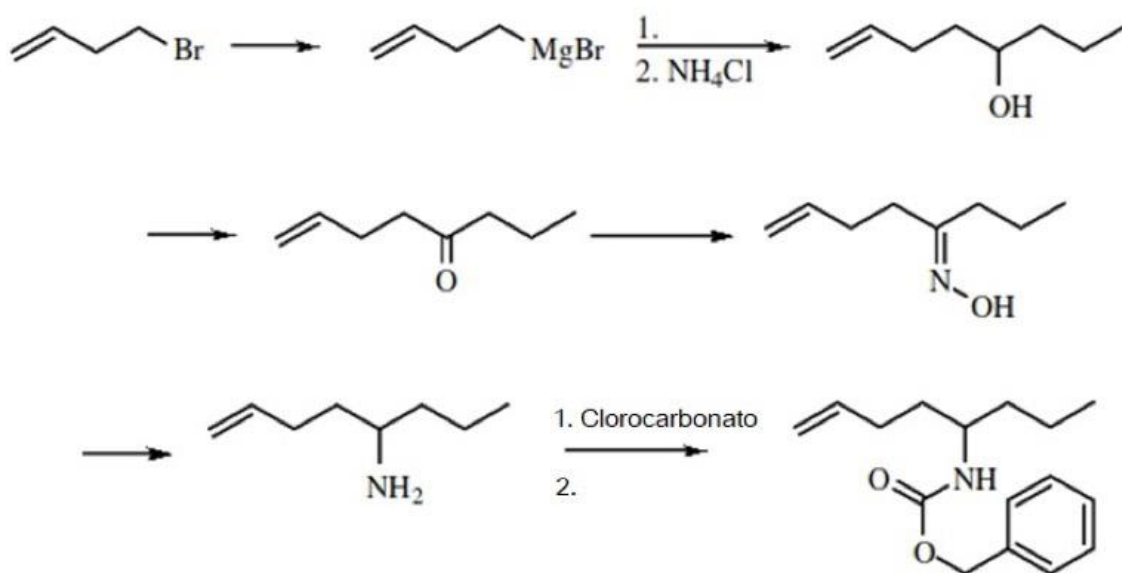


RESERVADO À COMISSÃO

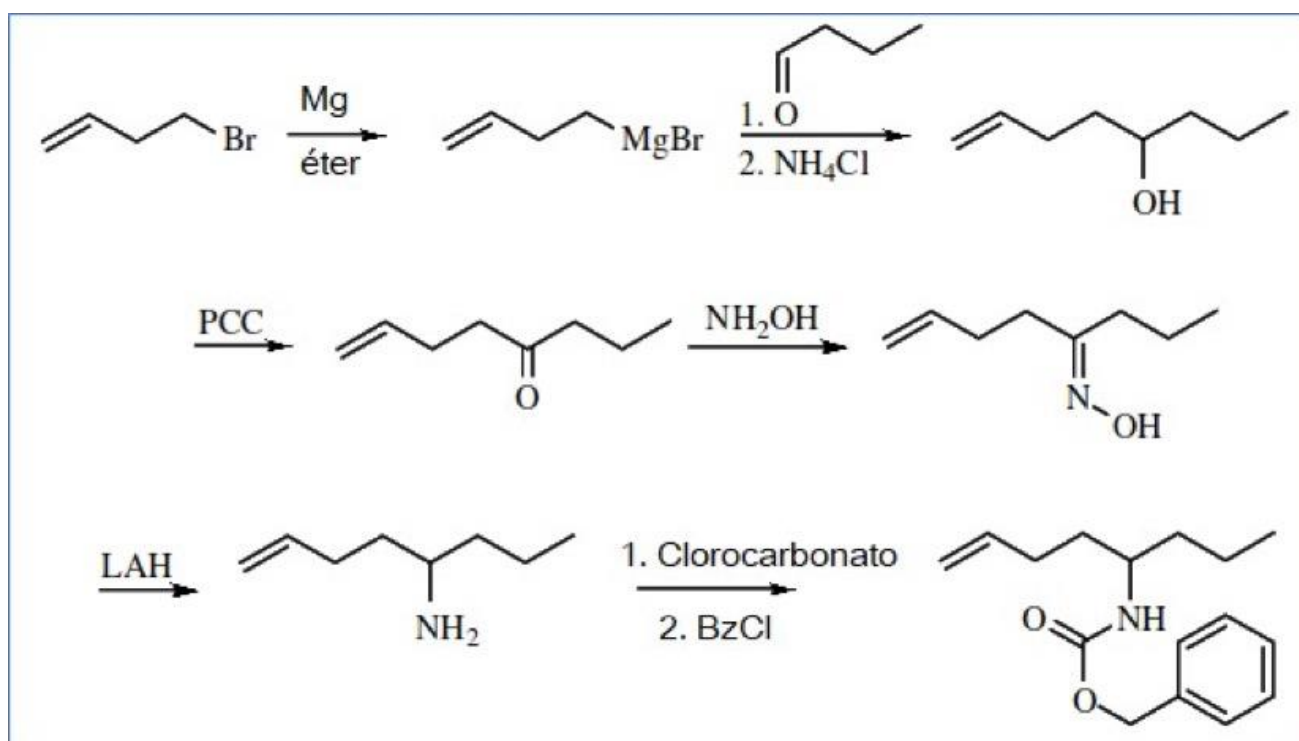
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

**8ª Questão:** O composto oct-7-en-4-ilcarbamato de benzila é um intermediário usado na síntese de alcalóides de cicuta. O esquema reacional abaixo mostra um processo de obtenção deste intermediário. Complete este esquema reacional com os reagentes necessários para cada etapa da síntese deste intermediário.



Resolução



### Material Suplementar

Fórmulas, constantes, unidades e conversões		
$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$	$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [a_{\text{produtos}}]_i^{\delta_i}}{\prod_i [a_{\text{reagentes}}]_i^{\delta_i}}$	1pm = 10 <sup>-12</sup> m
$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$	R = 8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1Å = 10 <sup>-10</sup> m
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	F = 96.485 C mol <sup>-1</sup>	1nm = 10 <sup>-9</sup> m
$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$	$a_i = c_i \gamma_i$	0 °C = 273,15 K
$\Delta G = -nFE$	$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$	1eV = 1,60 x 10 <sup>-19</sup> J
$k = \frac{a_0 - a}{t}$	$\log \gamma_{\pm} = -A Z_+ Z_-  \sqrt{I}$	1J = 1kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$	J = VC
$\log(a - x) = \log a - \frac{kt}{2,303}$	$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a_0}{a_0 - x}\right)$	c = 3,0 x 10 <sup>8</sup> m s <sup>-1</sup>
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$\Delta S_T = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$	ln(x) = 2,303log(x)
$k = \frac{1}{(a_0 - b_0)t} \ln \left[ \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \right]$	$A = \epsilon b C$	K <sub>w</sub> = 1,0 x 10 <sup>-14</sup> (25 °C)
$\beta = \frac{B_{\text{complexo}}}{B_{\text{ion livre}}}$	$A_{\text{Total}} = \epsilon_x b C_x + \epsilon_y b C_y$	