



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)/2022.1

DOCTORADO

Data: 23/02/2022 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: Quantidades equimolares de duas substâncias (A e B) foram colocadas, separadamente, em 1,0 kg de água. Após resfriamento, observou-se que as soluções contendo as substâncias A (não eletrólito) e B apresentaram as temperaturas de congelamento de $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Dados: k_c para água = $1,86\text{ }^{\circ}\text{C mol kg}^{-1}$. Calcule a molalidade das substâncias que resultariam em uma temperatura de congelamento de $-0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Resolução:

Solução A:

$$0,25 = 1 \times \text{molalidade} \times 1,86 \rightarrow \text{molalidade} = 0,134 \text{ mol kg}^{-1}$$

Solução B

$$0,25 = 2 \times \text{molalidade} \times 1,86 \rightarrow \text{molalidade} = 0,067 \text{ mol kg}^{-1}$$

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

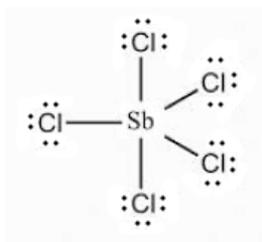
2ª Questão: O parâmetro $\log(P)$ descreve o caráter hidrofóbico e hidrofílico de substâncias e é usado em química medicinal para sugerir a capacidade destas atravessarem membranas celulares e definir a biodistribuição no corpo. Esse parâmetro é definido como o logaritmo do equilíbrio de partição de um composto nas fases imiscíveis de n-octanol e água, de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Log}P = \text{Log} \frac{[\text{composto}]_{\text{octanol}}}{[\text{composto}]_{\text{água}}}$$

Para os compostos SbCl_5 , BrF_5 e SF_4 , foram determinados os valores de $\text{Log}P$ de $-2,5$, $-1,5$ e $+1,6$, não necessariamente nessa ordem. Qual desses compostos deveria ter o $\text{Log}P$ de $+1,6$? Apresente a estrutura de Lewis desse composto (considerando a estrutura mais estável baseado-se no conceito de carga formal) e indique sua geometria molecular de modo a justificar sua resposta.

Resolução:

$\text{Log}P$ positivo significa que há bem mais composto na fase orgânica (apolar) indicando, portanto, que o composto deve ser o mais apolar. Montando as estruturas de Lewis para todos os compostos no enunciado, observa-se que somente SbCl_5 é apolar, sendo consistente com o valor do $\text{Log}P$ de $+1,6$.



Geometria bipiramidal trigonal, apolar.

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

3ª Questão: Um químico utiliza uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio para titular 25 mL de uma solução de ácido sulfúrico. Contudo, ele se distrai e ultrapassa o ponto de equivalência e decide realizar uma titulação de retorno com uma solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico. Sabendo que ele adicionou $71,2 \text{ mL}$ da solução de hidróxido e, em seguida, gastou $6,5 \text{ mL}$ da solução de ácido clorídrico, calcule a concentração, em mol L^{-1} , da solução de ácido sulfúrico.

Reação:



(Relação: 1 mol de H_2SO_4 para 2 mols de NaOH)



(Relação: 1 mol de HCl para 1 mol de NaOH)

- Cálculo do nº total de mols do NaOH :

$$n = M \cdot V$$

$$n = 0,25 \text{ mol/L} \cdot (71,2 \times 10^{-3}) \text{ L} \Rightarrow n_{\text{NaOH total}} = 17,8 \times 10^{-3} \text{ mols (I)}$$

- Cálculo do nº de mols do NaOH neutralizados pelo HCl (através do cálculo do nº de mols de HCl):

Sabendo que nessa reação 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH , tem-se:

$$n_{\text{HCl}} = M \cdot V$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,20 \text{ mol/L} \cdot (6,5 \times 10^{-3}) \text{ L} \Rightarrow n = n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mols (II)}$$

- Cálculo do nº de mols do NaOH que reagiram com o H_2SO_4 :

Fazendo (I) – (II), fica: $(17,8 \times 10^{-3} \text{ mols}) - (1,3 \times 10^{-3} \text{ mols}) = 16,5 \times 10^{-3} \text{ mols}$ de NaOH reagiram com o H_2SO_4 .

Como cada 1 mol de H_2SO_4 reagem com 2 mols de NaOH , tem-se:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} > 2 \text{ mols de } \text{NaOH} \\ X \text{ -----} > 16,5 \times 10^{-3} \text{ mols de } \text{NaOH} \\ X = 8,25 \times 10^{-3} \text{ mols de } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

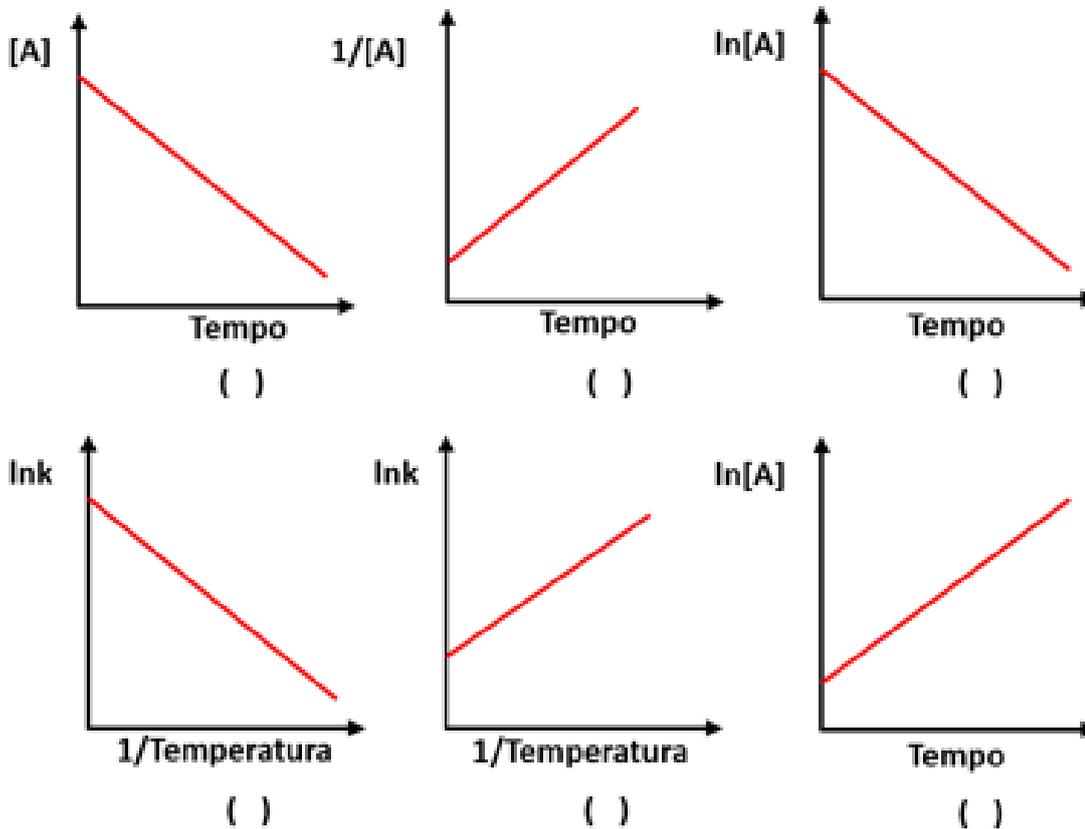
- Cálculo da concentração da solução de H_2SO_4 :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n / V$$

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (8,25 \times 10^{-3}) \text{ mol} / (25 \times 10^{-3}) \text{ L} \Rightarrow \boxed{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,33} \text{ mol L}^{-1}$$

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

4ª Questão: Relativamente aos gráficos que abordam as possibilidades de estudo cinético para uma reação química hipotética $A \rightarrow B$, marque **V** para verdadeiro e **F** para falso nos parênteses abaixo de cada gráfico.



Resposta:

Linha superior: (V), (V), (V)

Linha inferior: (V), (V), (F)

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

5ª Questão: Calcule a concentração dos íons Ag^+ e CrO_4^{2-} e a solubilidade (em mol L^{-1}) do composto Ag_2CrO_4 (em mol L^{-1}) em: (a) água pura e (b) solução com $[\text{H}^+] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Dados: $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,9 \times 10^{-12}$; $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 1,6$; $K_{\text{a2}}(\text{HCrO}_4^-) = 3,2 \times 10^{-7}$.

Resolução:

(a)



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1,9 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1,9 \times 10^{-12} = (2[\text{CrO}_4^{2-}])^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$1,9 \times 10^{-12} = 4[\text{CrO}_4^{2-}]^3$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (solubilidade molar)}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 7,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

(b)



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$



$$K_{\text{a1}} = ([\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]) / [\text{HCrO}_4^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 ([\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-])$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = ((0,010) \times [\text{CrO}_4^{2-}]) / 3,2 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 ([\text{CrO}_4^{2-}] + ((0,010) \times [\text{CrO}_4^{2-}]) / 3,2 \times 10^{-7})$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 [\text{CrO}_4^{2-}] (1 + 3,1 \times 10^4)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,6 \times 10^{-5} [\text{Ag}^+]$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+]^3 = (1,9 \times 10^{-12}) / (1,6 \times 10^{-5})$$

$$[\text{Ag}^+] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

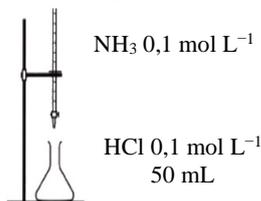
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 7,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Solubilidade} = [\text{Ag}^+]/2 = (4,9 \times 10^{-3})/2 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

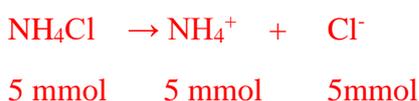
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

6ª Questão: Na titulação de 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ com NH₃ 0,1 mol L⁻¹, calcule: (a) pH no ponto de equivalência e (b) o volume total da solução de NH₃ necessária para elevar o pH de 3,0 para 8,0. Dado: K_b(NH₃) = 1,75 × 10⁻⁵.

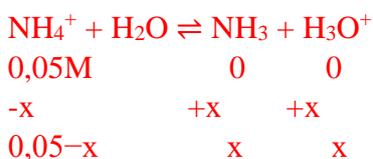


Resolução:

(a) No ponto de equivalência:



$$[\text{NH}_4^+] = 5/100 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$



$$K_a \times K_b = K_w$$

$$K_a \times (1,75 \times 10^{-5}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_a = 5,71 \times 10^{-10} = K_h$$

$$5,71 \times 10^{-10} = x^2/(0,05-x)$$

$$x \sim 5,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 5,3$$

(b) pH = 3 (antes do ponto de equivalência, excesso de HCl)

$$\text{pH} = 3$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$0,001 = (5 - 0,1 V_{\text{NH}_3})/50 + V_{\text{NH}_3}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 49,01 \text{ mL}$$

pH = 8 (após o ponto de equivalência, formação de NH_4^+ e excesso de NH_3 – tampão)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$8,0 = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -1,2$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 6,30957 \times 10^{-2}$$

$$n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NH}_4^+} = 6,30957 \times 10^{-2}$$

$$n_{\text{NH}_4^+} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 3,15479 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,315479 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 3,15479 \times 10^{-4} / 0,1 = 3,15 \text{ mL}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 50 + 3,15 = 53,15 \text{ mL}$$

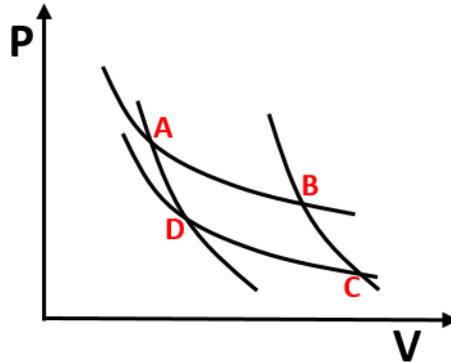
Resposta: 53,15 – 49,01 = 4,14 mL

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

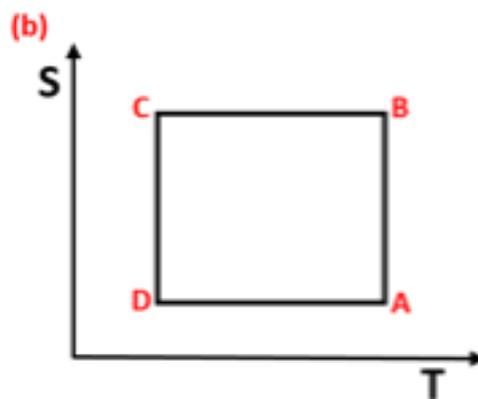
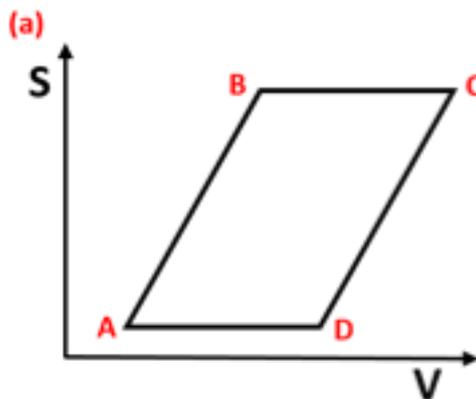
7ª Questão A partir do ciclo de Carnot a seguir, esboce os seguintes gráficos indicando os pontos A, B, C e D:

a) Entropia *versus* volume

b) Entropia *versus* temperatura



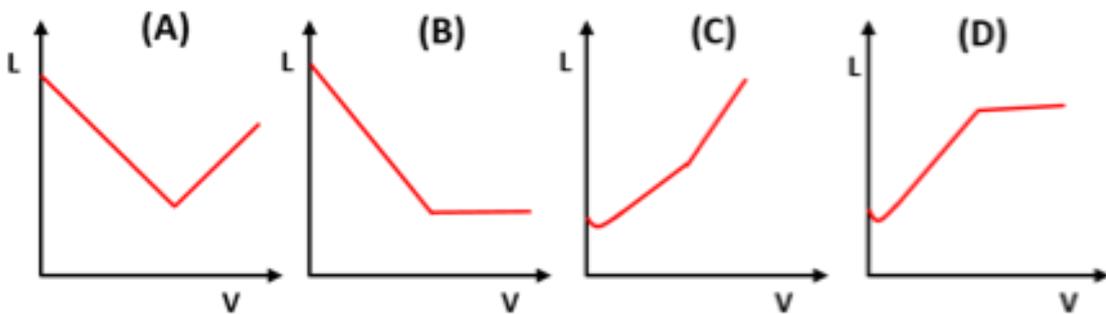
Resolução:



QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

8ª Questão: Assinale o item que melhor corresponde as reações químicas (1, 2, 3 e 4) com o gráfico de condutância (L) em função do volume (V) de solução titulante (A, B, C e D) adicionada para a realização da titulação condutimétrica.

1. $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
2. $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
3. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
4. $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$



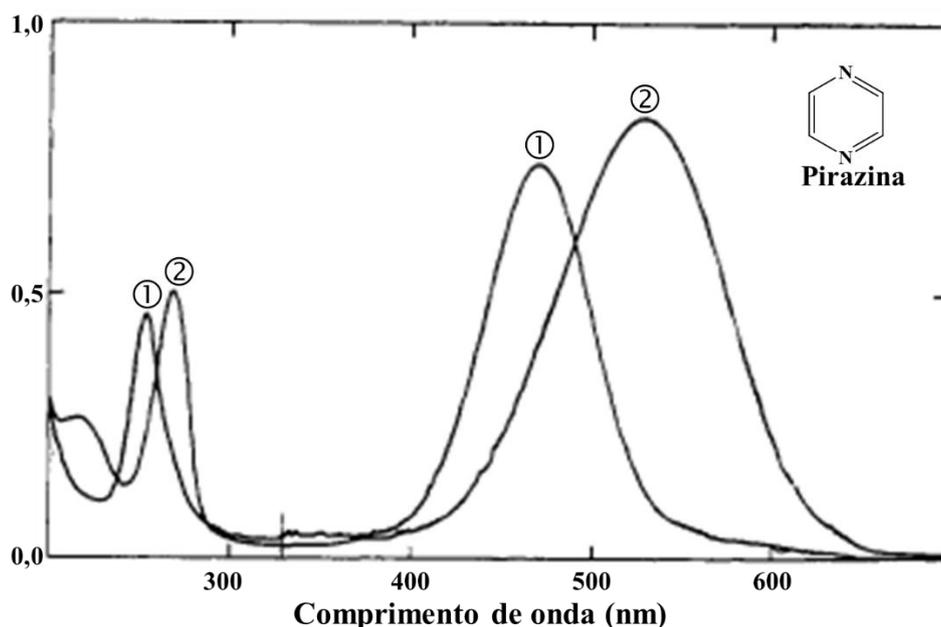
- (a) 1 (A); 2 (B); 3 (C); 4 (D)
- (b) 1 (B); 2 (A); 3 (C); 4 (D)
- (c) 1 (A); 2 (B); 3 (D); 4 (C)
- (d) 1 (D); 2 (C); 3 (B); 4 (A)

Resolução

Item (a)

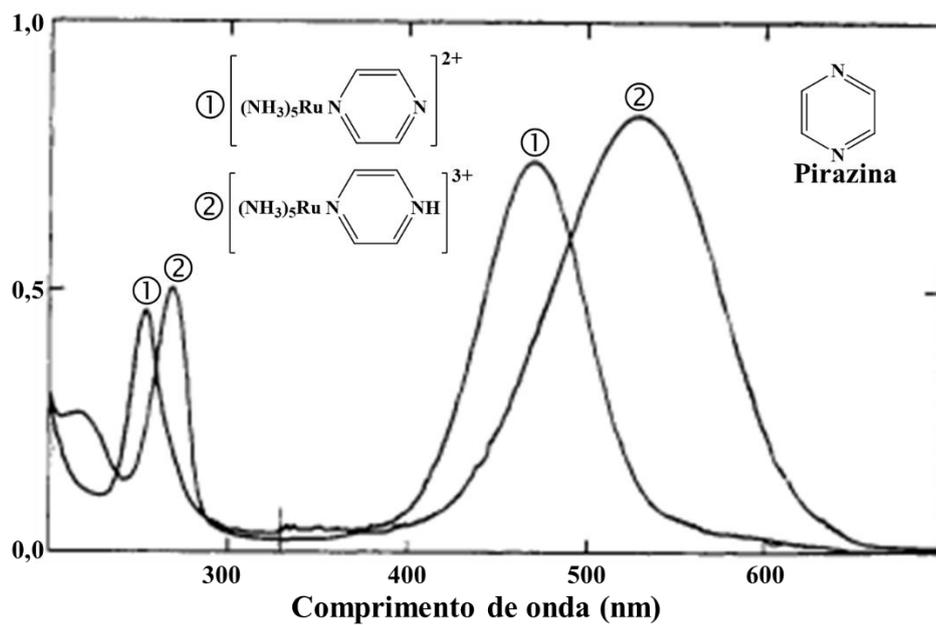
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: A figura abaixo ilustra os espectros de absorção eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) obtidos para íon complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$, onde pz = pirazina, em soluções aquosas de diferentes valores de pH (*J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1187). O espectro apresenta duas bandas sendo uma na região de 250 a 300 nm e outra de 400 a 620 nm, esta última associada a transição de transferência de carga do centro metálico para o ligante pz; $\text{pz} \leftarrow \text{Ru}^{\text{II}}$. A energia dessas bandas, por sua vez, depende do pH do meio, conforme mostrado nos espectros ① e ②.



Sabendo-se que em baixos valores de pH ocorre a protonação do ligante pirazina, associe os espectros ① e ② aos íons complexos $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ e $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$, justificando sua resposta.

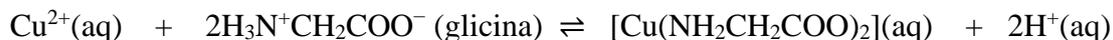
Resolução:



Resposta: A molécula de pirazina protonada, pzH^+ , torna-se um ácido de Lewis mais forte do que a molécula neutra, pz . Dessa forma, a interação π *backbonding* no íon complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ torna-se mais intensa deslocando, conseqüentemente, a energia dessa transição para menores valores de energia (maiores valores de comprimento de onda). Portanto, os espectros ① e ② estão relacionados aos íons complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$, respectivamente.

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

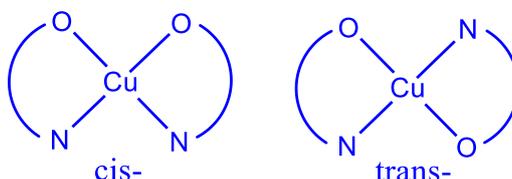
10ª Questão: A reação do composto glicina (um ligante bidentado que possui os átomos doadores O e N) com íons de Cu(II) produz o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$, conforme a reação abaixo:



O complexo produzido pode apresentar diferentes isômeros geométricos planares que podem ser distinguidos por espectroscopia vibracional. Sabendo disso, determine as representações redutíveis (para cada espécie) dos modos vibracionais e explique as diferenças que devem ser observadas nos espectros vibracionais (infravermelho e Raman) dos isômeros.

OBS: Considerar, apenas, as ligações entre os átomos doadores e o metal.

Resolução:



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}				
Γ_v	4	0	0	4				
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xz}	σ_{yz}	σ_{xz}
Γ_v	4	0	2	2	0	4	2	2

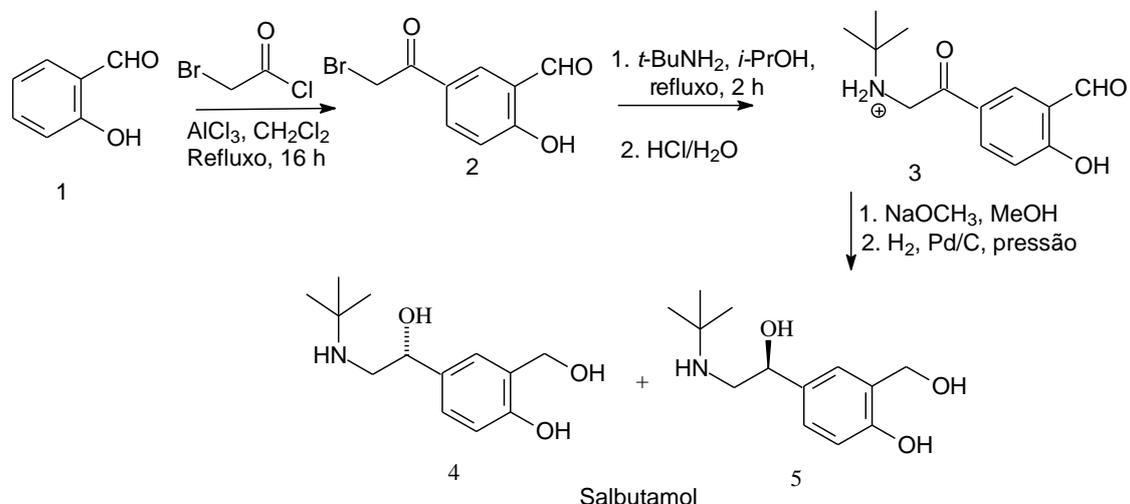
Isômero *cis* (C_{2v}) → Representação redutível: $2A_1 + 2B_2$. Todos os 4 modos devem ser ativos no infravermelho e no Raman. Assim, espera-se 4 bandas no infravermelho e 4 bandas no Raman

Isômero *trans* (D_{2h}) → Representação redutível: $2A_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$. Somente os modos B_{2u} e B_{3u} devem ser ativos no infravermelho. Os 2 modos de simetria A_{1g} são ativos no Raman. Assim, espera-se 2 bandas no infravermelho e 2 bandas no Raman.

OBS: COMO NÃO FOI DADA A TABELA DE CARACTERES PARA O GRUPO PONTUAL D_{2h} , SERÁ CONSIDERADO COMO 100% DA QUESTÃO A RESPOSTA REFERENTE AO ISÔMERO *cis* (C_{2v}).

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

11ª Questão: O salbutamol foi lançado como droga antitussígena oral no ano de 1969, porém a alta demanda no ano de 2020 devido à pandemia da COVID-19, fez com que o FDA aprovasse o seu primeiro genérico inalatório. Uma das propostas sintéticas para a produção deste composto tem como substrato de partida um derivado do ácido salicílico (1).



De acordo com o esquema reacional para a obtenção do salbutamol acima, responda o somatório da pontuação das alternativas que estão CORRETAS.

i) O composto **2** foi obtido através de uma reação de acilação de Friedel-Crafts, cujo grupo aldeído foi responsável pelo direcionamento da substituição eletrofílica no carbono da posição *meta*. **(02)**

ii) A *t*-butilamina é um composto nucleofílico que reage com a substância **2** através de reação de substituição nucleofílica bimolecular no carbono alfa ao grupo carbonila cetônico. Além disso, esse reagente promove uma adição nucleofílica na carbonila da função aldeído, gerando um derivado que não é isolado. **(04)**

iii) Um derivado de base de Schiff é formado após a adição da *t*-butilamina ao aldeído no composto **2**, que por sua vez, reage com HCl em meio aquoso para regenerar a função aldeído e formar o composto **3**. **(08)**

iv) O salbutamol é obtido na forma racêmica, sendo o isômero *S* representado pelo composto **5** e o isômero *R* pelo composto **4**. **(16)**

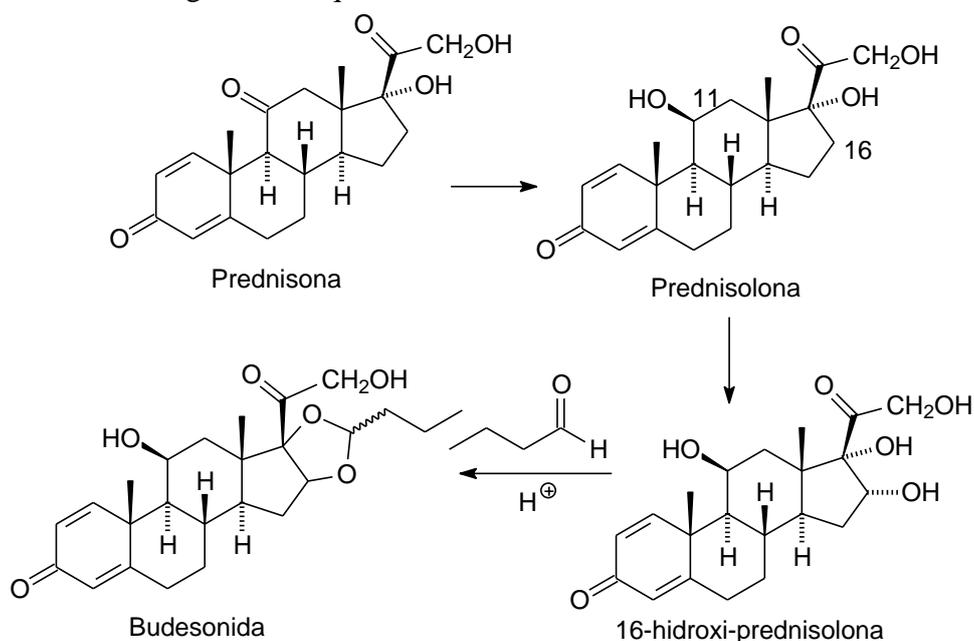
v) Análise polarimétrica revelaria que a forma racêmica do salbutamol seria opticamente ativa e desviaria a luz plano polarizada. **(32)**

Resposta: 28 pontos

- i. Incorreto. A hidroxila é um grupo ativador de elétrons no anel aromático e a carbonila do aldeído é um grupo desativador. Portanto, o grupo hidroxil direcionou a substituição eletrolítica para a posição *para*. (02)
- ii. Correto. (04)
- iii. Correto. (08)
- iv. Correto. (16)
- v. Incorreto. A forma racêmica do salbutamol é opticamente inativa e não desvia a luz plano polarizada. (32)

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

12ª Questão: A budesonida é um glicocorticoide sintético que possui potente ação anti-inflamatória local, e largamente prescrito para tratamento de rinite alérgica na forma de spray nasal. Este fármaco pode ser sintetizado a partir da prednisona, uma outra droga anti-inflamatória, segundo o esquema abaixo:



De acordo com o esquema mostrado e os valores atribuídos para os itens acima, responda qual o somatório da pontuação referentes às questões CORRETAS.

- i) A transformação de prednisona em prednisolona é possível através de uma redução enzimática regioseletiva. (02)
- ii) Ao final da sequência reacional a budesonida é obtida como um racemato. (04)
- iii) A conversão da 16-hidroxi-prednisolona em budesonida envolve a formação de um acetal cíclico. (08)
- iv) No esquema reacional a budesonida é obtida como uma mistura de epímeros. (16)
- v) O NaBH_4 é um reagente adequado para transformar a prednisona em prednisolona. (32)

Resposta: 26 pontos

- i. Correto. (02). A estrutura da prednisolona possui outras carbonilas que também poderiam ser reduzidas por reagentes químicos. A redução enzimática permitiria a redução da carbonila de forma regioseletiva e estereoespecífica.
- ii. Incorreto. A budesonida é obtida como mistura de distereoisômeros. (04)
- iii. Correto. (08). A reação da 16-hidroxi-prednisolona com butanal em meio ácido leva à formação de um acetal cíclico na molécula da budesonida.
- iv. Correto. (16). Na mistura de diastereoisômeros da budesonida, apenas um centro assimétrico possui estereoquímica modificada.
- v. Incorreto. O NaBH_4 irá reduzir todas as carbonilas da estrutura da prednisolona. (32)