



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

### MESTRADO

Data: 23/02/2022 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:** 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**

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

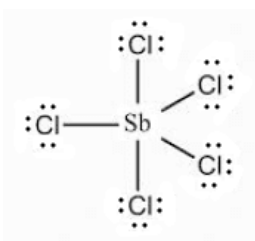
**2ª Questão:** O parâmetro  $\log(P)$  descreve o caráter hidrofóbico e hidrofílico de substâncias e é usado em química medicinal para sugerir a capacidade destas atravessarem membranas celulares e definir a biodistribuição no corpo. Esse parâmetro é definido como o logaritmo do equilíbrio de partição 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  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  e  $\text{SF}_4$ , 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.

**Resposta:**

$\text{Log}P$  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  $\text{SbCl}_5$  é apolar, sendo consistente com o valor do  $\text{Log}P$  de  $+1,6$ .



Geometria bipiramidal trigonal, apolar.

**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 mL da solução de hidróxido e, em seguida, gastou 6,5 mL da solução de ácido clorídrico, calcule a concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$ , da solução de ácido sulfúrico.

**Reação:**



(Relação: 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para 2 mols de NaOH)



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

- Cálculo do nº total de mols do NaOH:

$$n = M \cdot V$$

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

- 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:

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

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

- Cálculo do nº de mols do NaOH que reagiram com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Como cada 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagem com 2 mols de NaOH, tem-se:

$$1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} > 2 \text{ mols de NaOH}$$

$$X \text{ -----} > 16,5 \times 10^{-3} \text{ mols de NaOH}$$

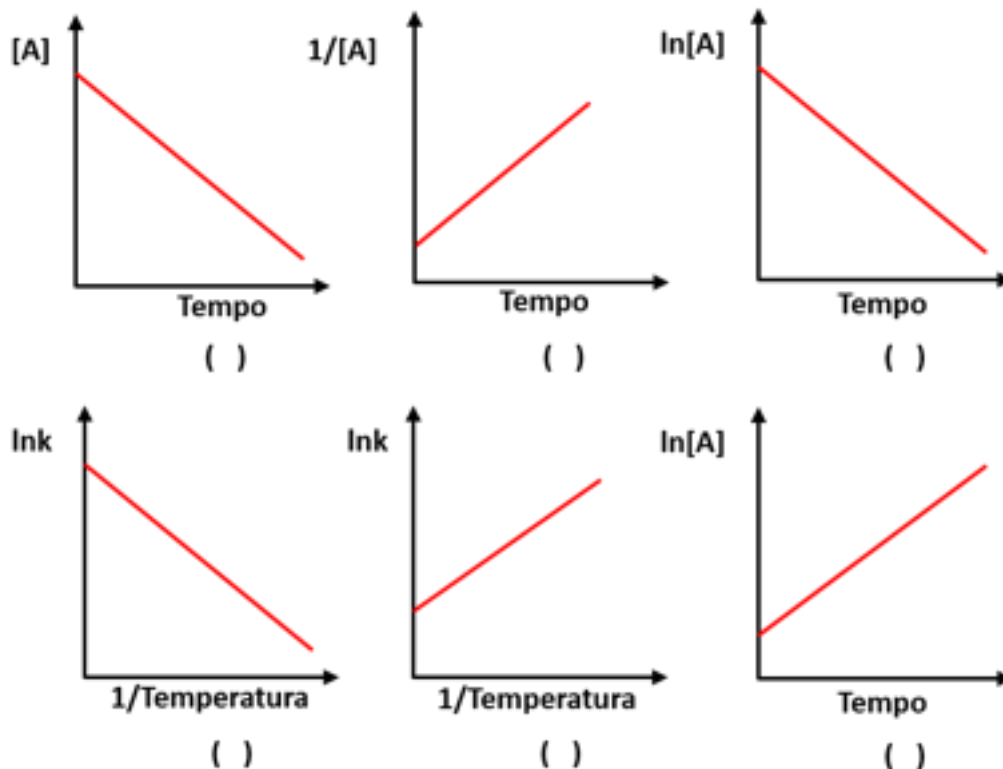
$$X = 8,25 \times 10^{-3} \text{ mols de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

- Cálculo da concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

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

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

**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)

**5ª Questão:** O etilenoglicol ( $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), a principal substância utilizada em anticongelantes, tem ponto de ebulição normal de  $199\text{ }^\circ\text{C}$ . Em contrapartida, o álcool etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) entra em ebulição em  $78\text{ }^\circ\text{C}$ . O 1,2-dimetoxietano ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) tem ponto de ebulição normal de  $83\text{ }^\circ\text{C}$ , e o metoxietano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) tem ponto de ebulição normal de  $11\text{ }^\circ\text{C}$ .

i) Explique, em termos de forças intermoleculares, por que a substituição de um hidrogênio por um grupo  $\text{CH}_3$  geralmente resulta em um ponto de ebulição mais baixo.

ii) Quais são os fatores mais importantes responsáveis pela diferença de ponto de ebulição dos dois álcoois?

**Resolução:**

a) ao trocar o H pelo grupo  $\text{CH}_3$  perde-se a ligação de hidrogênio e como consequência a força intermolecular diminui.

b) O etilenoglicol possui dois grupos OH que permitem a formação de ligação de hidrogênio, além disso ele possui maior massa molar o que contribui para o maior ponto de ebulição

**6ª Questão:** Um estudante buscava sintetizar um complexo octaédrico de cromo e, para isso, misturou 1 mol de  $\text{CrCl}_3$  com três ligantes neutros em diferentes proporções, sendo um dos ligantes bidentado (X-X) e o outro monodentado (Y). Ele percebeu que, dependendo da proporção de ligantes usada, poderia obter diferentes compostos de cromo.

i) Condição 1: 1 mol do ligante X-X e 4 mols do ligante Y;

ii) Condição 2: 2 mols do ligante X-X e 2 mol do ligante Y;

iii) Condição 3: 3 mols do ligante X-X e 2 mols do ligante Y.

Quantos e quais tipos de compostos (identifique também os isômeros geométricos, caso existam) o aluno deve obter em cada condição? Apresente as estruturas espaciais de todos eles.

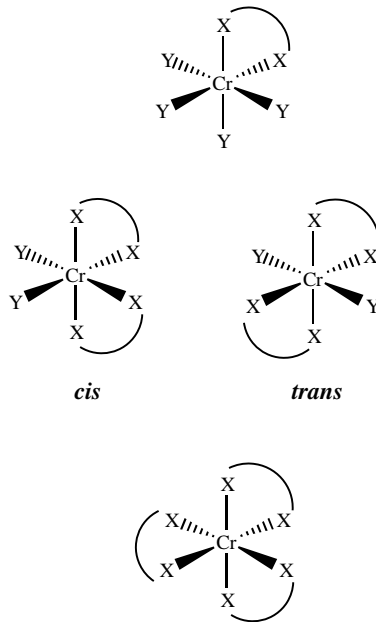
**Resposta:**

4 compostos no total, sendo 1 par de isômeros do tipo *cis* e *trans* na condição 2.

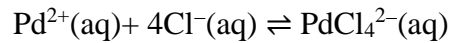
Condição 1: obtenção de 1 composto de composição  $[\text{Cr}(\text{X-X})\text{Y}_4]\text{Cl}_3$  ;

Condição 2: obtenção de 2 compostos com isomeria do tipo *cis* e *trans*- $[\text{Cr}(\text{X-X})_2\text{Y}_2]\text{Cl}_3$ ;

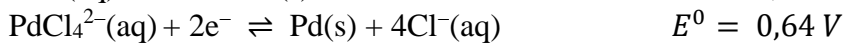
Condição 3: obtenção de um composto do tipo  $[\text{Cr}(\text{X-X})_3]\text{Cl}_3$ , já que o ligante bidentado tem preferência a formar complexo frente ao monodentado, e sendo o ligante Y neutro ele não deverá fazer parte do complexo isolado.



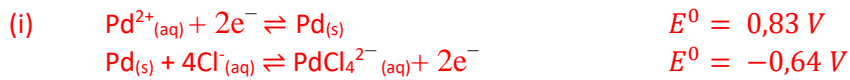
**7ª Questão:** Calcule a constante de equilíbrio para a reação abaixo a 25°C.



**Dados:**



**Resposta:**



(ii)  $\Delta G^{\circ} = -nFE$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 96465 \times 0,19$$

$$\Delta G^{\circ} = -36,7 \text{ kJmol}^{-1}$$

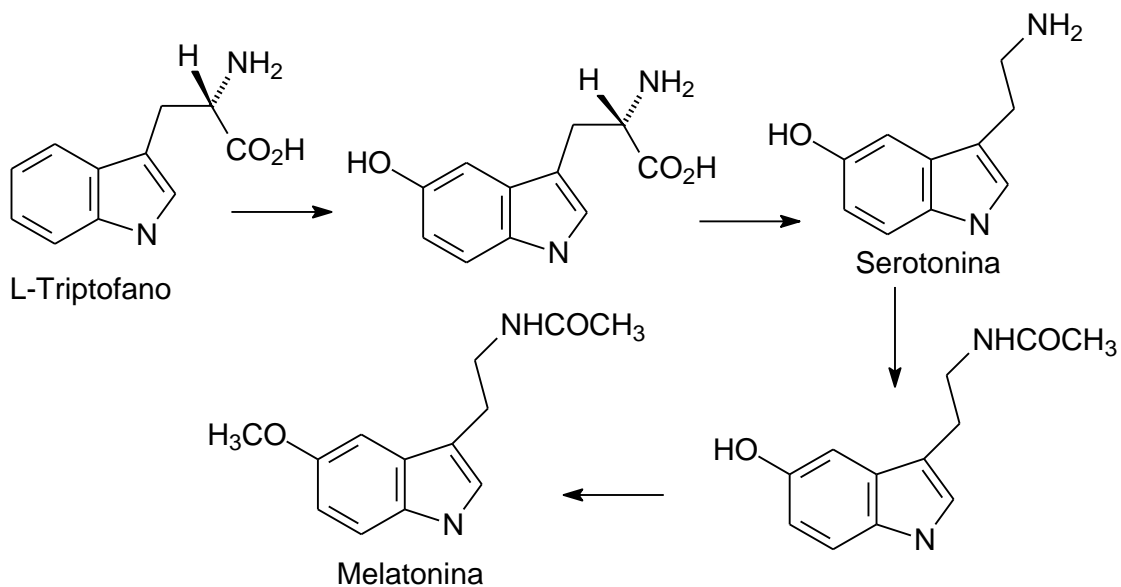
(iii)  $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k$$

$$36,7 \times 10^3 = 8,314 \times 298,15 \ln k$$

$$k = 2,691 \times 10^6$$

**8ª Questão:** A melatonina é uma substância conhecida popularmente como "hormônio do sono", e teve a sua comercialização liberada no Brasil somente em 2021. Esse hormônio é biossintetizado no nosso organismo a partir do L-triptofano, porém também pode ser obtido através da sequência reacional apresentada no esquema abaixo.



De acordo com as alternativas abaixo, forneça o somatório de pontos relacionados às afirmações que estão CORRETAS.

- O L-triptofano é uma molécula aquiral, que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda. (02)
- A configuração do centro estereogênico do L-triptofano é S. (04)
- A serotonina pode ser convertida à melatonina através de uma reação com anidrido acético e piridina, e *O*-metilação com iodeto de metila, ambas reações de substituição nucleofílica. (08)
- A reação de melatonina em meio aquoso fortemente básico fornece a serotonina. (16)
- O átomo de nitrogênio heterocíclico do L-triptofano apresenta maior caráter básico, sendo facilmente protonado em meio ácido. (32)

**Resposta : 12 pontos**

- Incorreta. O L-triptofano é uma molécula quiral. (02)
- Correta. (04)
- Correta. A primeira reação é uma reação de acetilação, portanto, uma reação de substituição nucleofílica à carbonila. A segunda reação é uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ). (08)
- Incorreta. A reação em meio básico aquosa hidrolisa o grupo acetil, porém não reage com o grupo metoxila, já que éteres não reagem sob meio básico. (16)

v. Incorreta. O átomo de nitrogênio heterocíclico do L-triptofano apresenta menor caráter básico, pois seu par de elétrons está totalmente conjugado, não sendo o nitrogênio do grupo amina mais básico e facilmente protonado em meio ácido. (32)