



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**

**DOCTORADO**

**Data: 24/01/2023 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.

**NOME DO CANDIDATO**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**1ª Questão:** A substituição de um átomo de hidrogênio na molécula de  $C_6H_6$  provoca uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas. Explique, em termos de forças intermoleculares, a variação do ponto de ebulição nos seguintes compostos:  $C_6H_6$  (80 °C);  $C_6H_5Cl$  (132 °C);  $C_6H_5Br$  (156 °C) e  $C_6H_5OH$  (182°C).

Resposta:

Benzeno é um composto apolar e, portanto, possui força de dispersão de London que são forças mais fracas que a dipolo-dipolo presentes nos outros compostos, justificando seu menor ponto de ebulição.

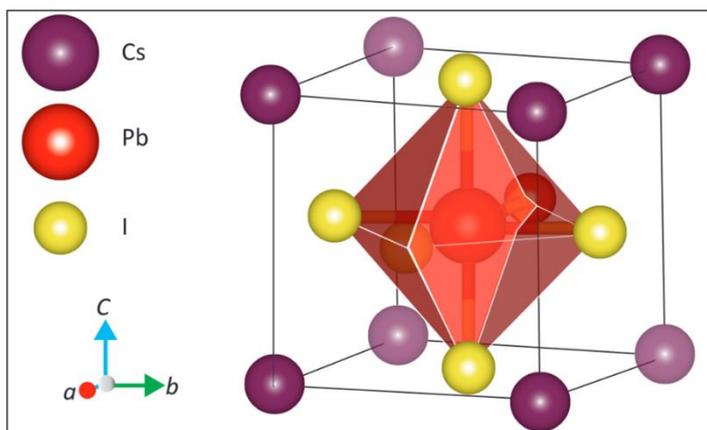
As outras moléculas são polares, possuem dipolo permanente e a intensidade do dipolo aumenta com o aumento da massa molar. Por isso, tem-se:  $C_6H_5Cl$  (132 °C) <  $C_6H_5Br$  (156 °C).

Apesar da menor massa molar comparada aos outros compostos polares, a molécula  $C_6H_5OH$  (182°C) forma ligação hidrogênio que é uma força mais forte que a dipolo-dipolo, por isso o maior ponto de ebulição.

CÓDIGO:

## QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

**2ª Questão (retirada do ENADE 2021):** Na busca de novos materiais capazes de realizar a conversão de luz solar em energia elétrica de baixo custo, foi descoberto o sal misto de iodeto de chumbo e césio. Este material é vantajoso porque pode ser obtido em temperatura próxima à ambiente e forma filmes nanométricos com excelente captação de luz. A célula unitária deste sal é mostrada na figura abaixo.



Com relação à estrutura desse sólido, pede-se:

- a fórmula mínima desse sal;
- A troca parcial do átomo de césio por alguns íons orgânicos diminui o custo de produção e aumenta tanto a eficiência de conversão de luz em energia, quanto à estabilidade do material, desde que a estrutura do sólido se mantenha. Considerando isso, aponte e

justifique duas condições para que essa substituição não provoque alteração da estrutura do material.

Resposta:

- $\text{CsPbI}_3$ ;
- espécie química a substituir o césio deve apresentar: (i) volume (ou raio) próximo ao do césio (ii) mesma carga

**RESERVADO À COMISSÃO**

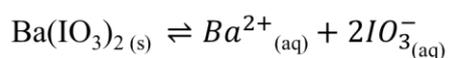
**CÓDIGO:**

**QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA**

**3ª Questão:** When a solution of iodate ions ( $\text{IO}_3^-$ ) is added to a solution containing equal concentrations of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ , the respective salts (of low solubility) can be produced. Based on the equations and equilibrium constants, which of the salts should precipitate out first? *Explain.*

Additional information:  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  ( $K_{\text{ps}} = 1.5 \times 10^{-9}$ );  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$  ( $K_{\text{ps}} = 3.2 \times 10^{-10}$ )

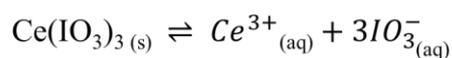
Resposta:



$$K_{\text{ps}} = (\text{Ba}^{2+})(\text{IO}_3^-)^2$$

$$K_{\text{ps}} = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \times 10^{-9}}{4}} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$K_{\text{ps}} = (\text{Ce}^{3+})(\text{IO}_3^-)^3$$

$$K_{\text{ps}} = s(3s)^3 = 27s^4$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{ps}}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{3,2 \times 10^{-10}}{27}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

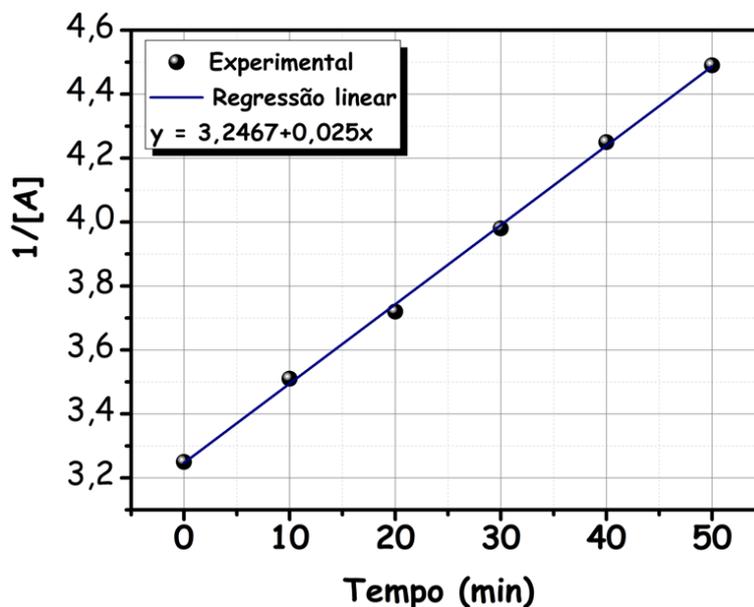
**O sal  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  é o mais insolúvel e será, portanto, o primeiro a precipitar na solução.**

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO DE CONHECIMENTOS GERAIS EM QUÍMICA

**4ª Questão:** Uma reação química com um único reagente A segue a cinética representada no gráfico abaixo. Com base nesse resultado, determine a constante de velocidade e calcule o tempo de meia-vida.



Resposta:

De acordo com os dados apresentados, a reação tem a seguinte

Lei de Velocidade:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

cujas integração resulta em:  $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{A_0}$

Logo, a constante de velocidade ( $k$ ) será o coeficiente angular da equação da reta obtida por regressão linear. Assim,  $k = 0,025 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Para determinar o tempo de meia-vida, são necessários os valores de  $k$  e de  $A_0$ . A partir do coeficiente linear da equação da reta, tem-se:  $A_0 = (3,2467)^{-1} = 0,3080 \text{ mol L}^{-1}$ .

O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de uma reação de segunda ordem contendo apenas um reagente A é calculado por:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} = \frac{1}{(0,025 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) (0,3080 \text{ mol L}^{-1})} = \mathbf{130 \text{ min}}$$

## **QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS**

<b>Questões</b>	<b>A CORRIGIR</b>
<b>5<sup>a</sup></b>	
<b>6<sup>a</sup></b>	
<b>7<sup>a</sup></b>	
<b>8<sup>a</sup></b>	
<b>9<sup>a</sup></b>	
<b>10<sup>a</sup></b>	
<b>11<sup>a</sup></b>	
<b>12<sup>a</sup></b>	

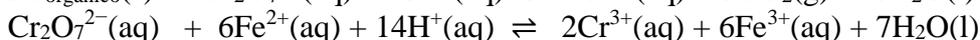
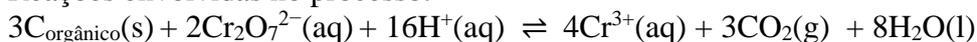
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**5ª Questão:** As florestas são responsáveis por 80% do carbono total armazenado na vegetação terrestre na forma de biomassa vegetal. O teor de carbono ( $C_{\text{orgânico}}$ ) nesse meio pode ser determinado por titulação usando dicromato ( $K_2Cr_2O_7$ ), como oxidante, permitindo avaliar as consequências do desmatamento. A quantidade reduzida de íons  $Cr^{3+}$  no processo é quantificada com solução padrão de íons  $Fe^{2+}$ . Uma amostra vegetal (0,85 g) foi adicionada a 15,00 mL de uma solução ácida preparada pela dissolução de 2,5741 g de dicromato de potássio em 100 mL de água. Essa solução foi titulada com solução padrão  $0,0720 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  consumindo 11,53 mL do titulante para alcançar o ponto final. Expresse o teor de carbono na amostra em ppm e % m/m.

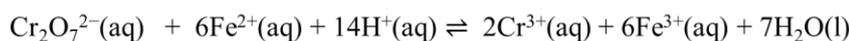
Reações envolvidas no processo:



Resposta:

Da titulação tem-se:  $n_{Fe^{2+}(\text{consumido})} = 0,0720 \frac{\text{mol}}{L} \times 11,53 \text{ mL} = 0,83 \text{ mmol}$

Da relação estequiométrica da equação abaixo:



$$n_{\text{dicromato}(\text{excedente})} = \frac{1}{6} (n_{Fe^{2+}(\text{consumido})}) = \frac{1}{6} (0,83 \text{ mmol}) = 0,138 \text{ mmol}$$

Da quantidade de dicromato adicionado em excesso, tem-se:

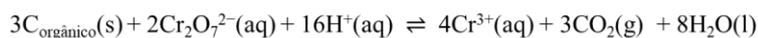
$$C_{\text{dicromato}} = \frac{m_{\text{dicromato}}}{MM_{\text{dicromato}} \cdot V(L)} = \frac{2,5741 \text{ g}}{\frac{294,18 \text{ g}}{\text{mol}} \times 0,1 \text{ L}} = 0,0875 \frac{\text{mol}}{L} \text{ de } K_2CrO_4$$

$$n_{\text{dicromato}(\text{adicionado})} = 0,0875 \frac{\text{mol}}{L} \times 15,00 \text{ mL} = 1,313 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{dicromato}(\text{reage})} = n_{\text{dicromato}(\text{adicionado})} - n_{\text{dicromato}(\text{excedente})}$$

$$n_{\text{dicromato}(\text{reage})} = 1,313 - 0,138 = 1,175 \text{ mmol}$$

Da relação estequiométrica da equação abaixo:



$$n_{\text{carbono}} = \frac{3}{2} (n_{\text{dicromato}(\text{reage})}) = \frac{3}{2} (1,175 \text{ mmol}) = 0,176 \text{ mmol Carbono}$$

$$\text{massa de C} = 0,176 \text{ mmol} \times 12,0 \text{ g C} = 21,06 \text{ mg C ou } 0,021 \text{ g C}$$

$$\text{Cálculo em ppm C} = \frac{0,021 \text{ g}}{0,85 \text{ g}} \times 10^6 = 24700 \text{ ppm C}$$

$$\text{Cálculo em \% m/m C} = \frac{0,021 \text{ g}}{0,85 \text{ g}} \times 100 = 2,47 \% \text{ m/m C}$$

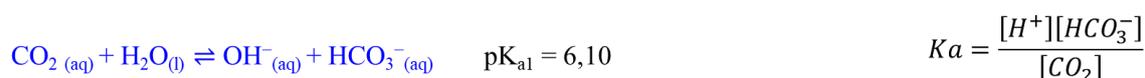
**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**6ª Questão:** O teor total de dióxido de carbono ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$ ) em uma amostra de sangue pode ser determinado por acidificação da amostra e medição do volume de  $\text{CO}_2$  liberado, usando um aparelho manométrico de Van Slyke. Considerando uma concentração total de  $\text{CO}_2$  de  $28,5 \text{ mmol L}^{-1}$  no sangue a  $37^\circ\text{C}$ , determine as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_2$ , sabendo que o valor do pH do sangue nesta temperatura é 7,48. Considere  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2]$  no sangue. Dados:  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) a  $37^\circ\text{C}$  são 6,10 e 9,75, respectivamente.

Resposta:



$$7,48 = 6,10 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 1,38$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{1,38} = 24$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 24[\text{CO}_2]$$

**Como:**  $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = 28,5 \text{ mmol L}^{-1}$

$$24[\text{CO}_2] + [\text{CO}_2] = 28,5 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2] = 1,14 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 28,5 - 1,14 = 27,36 \text{ mmol L}^{-1}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**7ª Questão** Para a reação química não balanceada  $\text{Zn(s)} + \text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$ , tem-se que  $(\partial E/\partial T)_p = 4,02 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para essa reação, calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , sabendo que os valores de potenciais padrão do catodo e do anodo são  $+0,22$  e  $-0,76$  V, respectivamente.

Resposta:

O potencial padrão da célula será:  $E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{(\text{catodo})} - E^\circ_{(\text{anodo})} = +0,22 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = +0,98 \text{ V}$

O valor de  $\Delta G^\circ$  é calculado por:

O valor de  $\Delta S^\circ$  pode ser determinado pela relação:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{cel}} \qquad \Delta S^\circ = n F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$
$$\Delta G^\circ = -2 (96485 \text{ C mol}^{-1}) (+0,98 \text{ V}) \qquad \Delta S^\circ = 2 (96485 \text{ C mol}^{-1}) (+4,02 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1})$$
$$\Delta G^\circ = -189,11 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \Delta S^\circ = +775,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -189,11 \text{ kJ} + (298 \text{ K}) (0,7757 \text{ kJ mol}^{-1}) = +42,048 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**RESERVADO À COMISSÃO**

**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA**

**8ª Questão:** Deduza a variação infinitesimal da entropia ( $dS$ ) para um gás de van der Waals onde a temperatura e o volume variam.

Resposta:

$$\text{Sendo } p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \frac{C_V}{T}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\bar{V}} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_T d\bar{V}$$

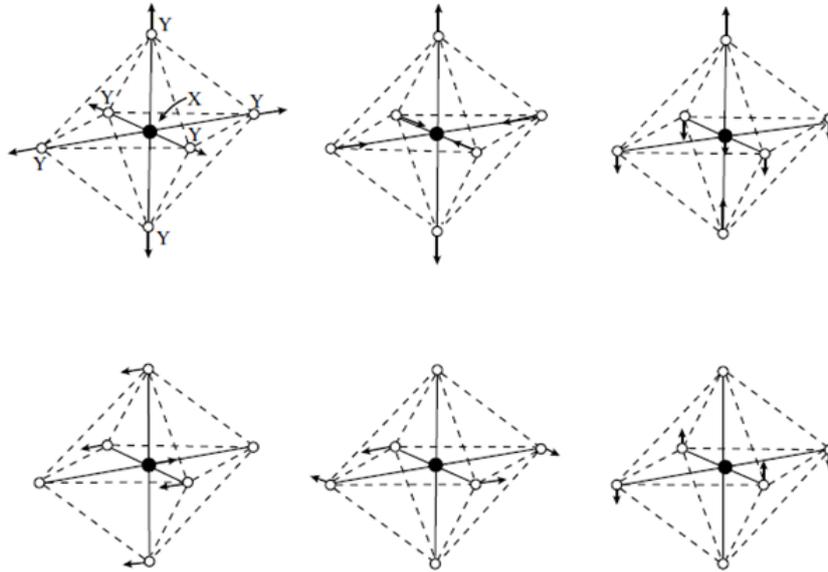
$$\text{Assim: } dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{\bar{V} - b} d\bar{V}$$

RESERVADO À COMISSÃO

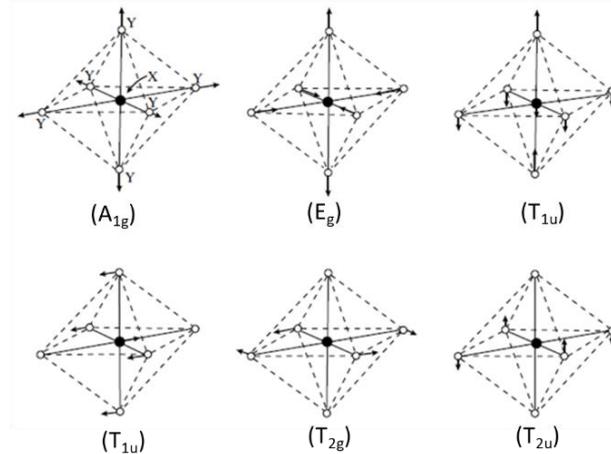
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

9ª Questão: A figura abaixo ilustra os modos vibracionais de uma molécula genérica  $XY_6$ . Após identificar as simetrias desses modos, indique quais são ativos no infravermelho.



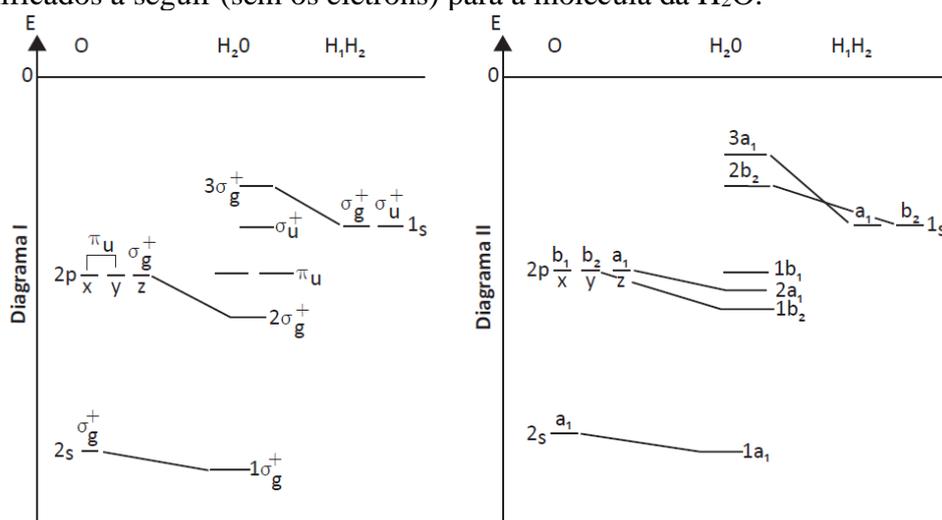
Resposta: moléculas do tipo  $XY_6$  pertencem ao grupo pontual  $O_h$ . Assim, apenas os modos vibracionais de simetria  $T_{1u}$  são ativos.



CÓDIGO:

## QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

**10ª Questão (baseada no ENADE 2021):** A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) para moléculas poliatômicas, aplicando a Teoria de Grupos nas combinações lineares dos orbitais atômicos, aborda a química estrutural considerando os elétrons espalhados sobre toda a molécula. Os níveis de energia dos orbitais moleculares podem ser previstos com as correlações de Walsh ou com a abordagem alternativa, que aplica os princípios de simetria da teoria de grupo para a construção dos diagramas qualitativos, como exemplificados a seguir (sem os elétrons) para a molécula da H<sub>2</sub>O.



Adaptado de *Química Nova*, **2018**, v. 41, p. 587.

Baseando-se nos diagramas acima, indique o somatório resultante das afirmativas corretas:

- (02) os orbitais  $\pi_u$  não possuem contribuição dos orbitais 1s do hidrogênio;
- (04) o diagrama II representa os níveis de energia dos orbitais moleculares da H<sub>2</sub>O com simetria D<sub>∞h</sub>;
- (08) o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) da molécula de H<sub>2</sub>O no diagrama II corresponde ao b<sub>1</sub>;
- (16) o LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) da H<sub>2</sub>O no diagrama I corresponde ao  $\sigma_u^+$ ;
- (32) a ordem de cada ligação OH na molécula de H<sub>2</sub>O é 2 em ambos os diagramas.

Resposta:

Afirmativas corretas:

- (02) os orbitais  $\pi_u$  não possuem contribuição dos orbitais 1s do hidrogênio;
- (08) o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) da molécula de H<sub>2</sub>O no diagrama II corresponde ao b<sub>1</sub>;
- (16) o LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) da H<sub>2</sub>O no diagrama I corresponde ao  $\sigma_u^+$ ;

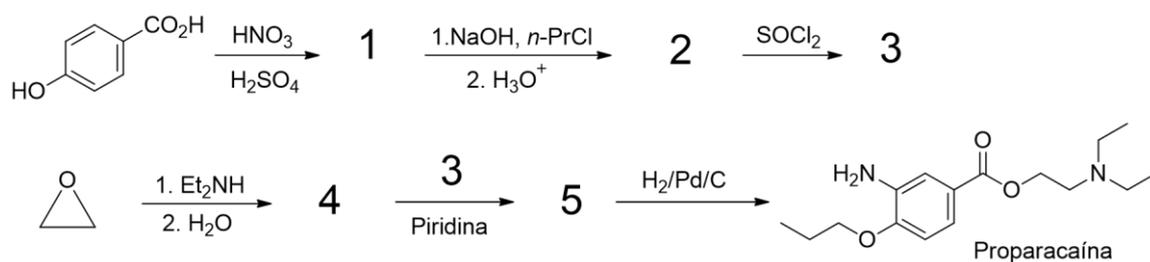
SOMATÓRIO: 26

**RESERVADO À COMISSÃO**

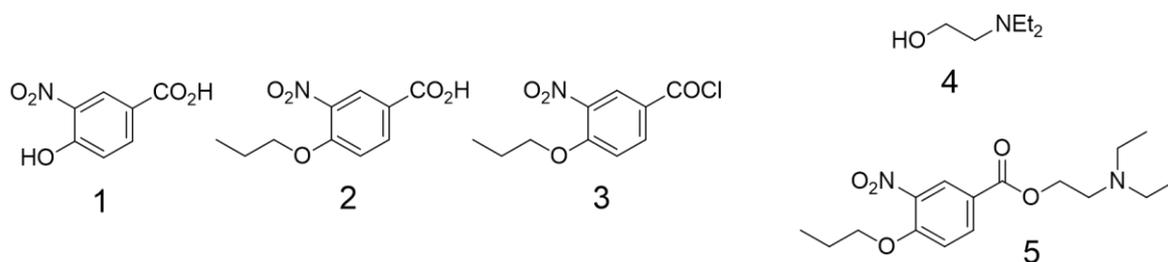
**CÓDIGO:**

**QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA**

**11ª Questão:** O anestésico local proparacaína é obtido sinteticamente pela sequência de reações abaixo. Forneça as estruturas químicas indicadas pelos números de 1 a 5.



Resposta:

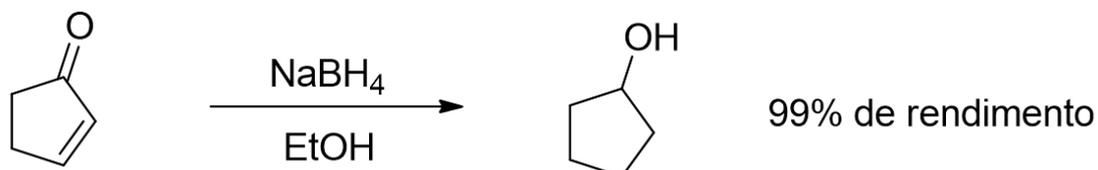


RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

**12ª Questão:** O borohidreto de sódio é um agente redutor utilizado para reduzir aldeídos e cetonas a álcoois, mas pode reagir com cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados, conforme reação exemplificada abaixo. Forneça o mecanismo para essa reação.



RESPOSTA

