



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: 15/06/2023 Horário: 14h

Instruções gerais:

- 1. A prova consta de oito (08) questões de Conhecimentos Específicos em Química. Dentre as questões de Conhecimentos Específicos, APENAS as quatro questões assinaladas pelo(a) candidato(a) serão consideradas para correção.**
- 2. As questões de Conhecimentos Específicos escolhidas pelo(a)s candidato(a)s deverão estar CLARAMENTE assinaladas na tabela da página 2.**
- 3. Para efeito de correção, APENAS quatro questões serão corrigidas.**
- 4. A duração da prova será de 3 (três) 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. Para efeito de consulta, há material suplementar no final da prova.**
- 8. Será permitido o uso de calculadora.**
- 9. NÃO será permitido o uso de celular ou outros aparelhos eletrônicos durante a realização da prova. Portanto, tais aparelhos deverão permanecer desligados.**
- 10. O nome do(a) candidato(a) 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:

QUESTÕES DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

Questões	A CORRIGIR
1^a	
2^a	
3^a	
4^a	
5^a	
6^a	
7^a	
8^a	

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

1ª Questão: Um indicador ácido base (HInd) com um valor de constante de dissociação (K_i) de $1,0 \times 10^{-5}$ apresenta coloração vermelha ou verde dependendo do pH do meio. Sabendo que as cores vermelha e verde estão associadas, respectivamente, às formas não ionizada e ionizada do indicador, informe a coloração das soluções aquosas ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) formadas pelas substâncias listadas abaixo:

- a) hidróxido de sódio
- b) cloreto de amônio
- c) nitrito de potássio

Necessária a apresentação das reações químicas correspondentes para justificar a resposta.

Resposta:

- a) hidróxido de sódio



meio básico, indicador ionizado, portanto, solução **VERDE**

- b) cloreto de amônio



$$K_h = K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5,6 \times 10^{-10} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{(0,1)5,6 \times 10^{-10}} \rightarrow \text{pH} = 5,1$$

O meio ácido, mas como o $\text{pH} \approx \text{p}K_i$ do indicador, tem-se 50% de cada forma e, portanto, a solução tem uma mistura das cores **verde e vermelho**.

- c) nitrito de potássio



$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 2,6 \times 10^{-11} \quad [\text{HO}^-] = \sqrt{(0,1)2,6 \times 10^{-11}} \rightarrow \text{pH} = 8,2$$

meio básico, indicador ionizado, portanto, solução **VERDE**

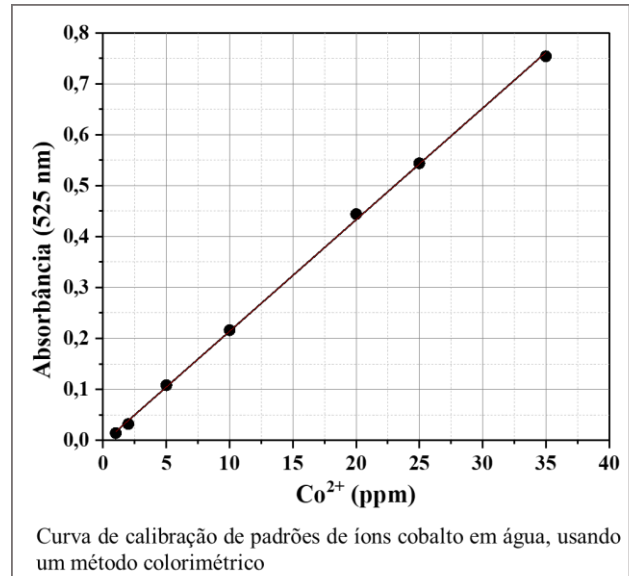
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

2ª Questão: A curva de calibração apresentada na figura ao lado, foi obtida para determinação de íons cobalto usando um método colorimétrico com absorção máxima em 525 nm. Baseando-se no gráfico, pede-se:

- a) a absorvidade da espécie absorvente;
- b) o teor de cobalto (em % m/m) de uma amostra, sabendo que a absorbância lida foi de 0,357. Dados da amostra: 23,35 g da amostra contendo cobalto foi tratada e diluída para 50,0 mL. Dessa solução, uma alíquota de 2,00 mL foi diluída para 50,0 mL e levada para uma cubeta de 1,00 cm de caminho óptico para leitura da absorbância (no mesmo comprimento de onda dos padrões de cobalto).



Resposta:

- a) O coeficiente angular da curva de calibração para os padrões é

$$\text{Coeficiente angular} = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{0,54 - 0,22}{25 - 10} = 0,021 \text{ ppm}^{-1}$$

O coeficiente angular = a.b e como b = 1 cm tem-se:

$$a = \frac{\text{Coeficiente angular}}{b} = 0,021 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

O coeficiente de absorvidade (a) para a espécie absorvente é **0,021 cm⁻¹ ppm⁻¹**

- b) Tendo determinado o coeficiente de absorvidade, o teor de cobalto pode então ser calculado:

$A = abC$ em que, **a = 0,021 cm⁻¹ ppm⁻¹**, **b = 1 cm** e **A = 0,357** para da amostra

$$C = \frac{0,357}{0,021 \text{ ppm}^{-1}} = 17 \text{ ppm (na amostra diluída)} \times 25 (\text{fator de diluição}) = 425 \text{ ppm}$$

$$\text{massa de Co} = \frac{\text{Co}}{1000 \text{ mL}} = \frac{0,425 \text{ g Co} \times 50 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0,0212 \text{ g Co}$$

$$\% \text{ m/m} = \frac{0,0212 \text{ g Co}}{25,35 \text{ g amostra}} \times 100 = \mathbf{0,084 \% \text{ m/m de Co na amostra}}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

3ª Questão: A capacidade calorífica molar, a pressão constante, de uma amostra de gás ideal varia com a temperatura, de acordo com a expressão $C_p = 20,17 + 0,4001 T$. Sabendo que as unidades de C_p e de T são $J K^{-1}$ e K , respectivamente, calcule a variação de entalpia quando a temperatura for elevada de $50^\circ C$ para $500^\circ C$, a pressão constante.

Resposta:

Quando a faixa de temperatura de um processo termodinâmico não é estreita, a variação de entalpia do gás ideal (ΔH) deverá ser calculada pela integração da função polinomial, no intervalo apresentado na questão, na escala absoluta (327,15 a 773,15 K). Logo:

$$\Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{327,15 K}^{773,15 K} (20,17 + 0,4001 T) dT$$

$$\Delta H = 20,17 \times (773,15 - 327,15) + 0,4001 \times \left(\frac{773,15^2}{2} - \frac{327,15^2}{2} \right)$$

$$\therefore \Delta H = 107687 J = \mathbf{107,69 kJ}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

4ª Questão: Com base nos dados abaixo, coletados a 25°C para um eletrólito forte, calcule a sua condutividade molar em diluição infinita.

Concentração (mol dm ⁻³)	Condutividade molar (S cm ² mol ⁻¹)
0,001	421,36
0,005	415,80
0,01	412,00
0,02	407,24
0,05	399,09
0,1	391,32

Resposta:

Para determinar o parâmetro solicitado na questão, deve-se ajustar os dados experimentais à Lei de Kohlrausch, a partir da qual determina-se a condutividade molar de eletrólitos fortes em diluição infinita (Λ_{∞}):

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - m \sqrt{[\]}$$

Assim, inicialmente calcula-se a raiz quadrada da concentração em mol cm⁻³. A Tabela a seguir pode ser escrita para a organização dos dados:

Concentração (mol dm ⁻³)	Concentração (mol cm ⁻³)	$\sqrt{[\]}$ ($\sqrt{\text{mol cm}^{-3}}$)	Condutividade molar (S cm ² mol ⁻¹)
0,001	1,0 x 10 ⁻⁶	1,00 x 10 ⁻³	421,36
0,005	5,0 x 10 ⁻⁶	2,24 x 10 ⁻³	415,80
0,01	1,0 x 10 ⁻⁵	3,16 x 10 ⁻³	412,00
0,02	2,0 x 10 ⁻⁵	4,47 x 10 ⁻³	407,24
0,05	5,0 x 10 ⁻⁵	7,07 x 10 ⁻³	399,09
0,1	1,0 x 10 ⁻⁴	1,00 x 10 ⁻²	391,32

Assim, a equação da reta obtida com os resultados tabelados será:

$$\Lambda = 423,15 - 3297,02 \sqrt{[\]}$$

A partir do coeficiente linear, obtém-se a condutividade molar em diluição infinita, **423,15 S cm² mol⁻¹**.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

5ª Questão: O espectro vibracional na região do infravermelho obtido para a molécula de SnCl_2 apresenta absorções em 352, 334 e 120 cm^{-1} . Com base nestes dados, utilize a teoria de grupos para justificar a geometria molecular angular desta molécula, ao invés de linear.

Resposta:

Molécula linear \rightarrow grupo pontual $D_{\infty h}$. Nesse caso, seriam observadas apenas duas bandas associadas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e deformação (o modo de estiramento simétrico é inativo no infravermelho).

Molécula angular \rightarrow grupo pontual C_{2v} . Para essa geometria, os modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico, além de tesoura são ativos no infravermelho sendo consistente, portanto, com a observação de três bandas no espectro vibracional na região do infravermelho.

RESERVADO À COMISSÃO

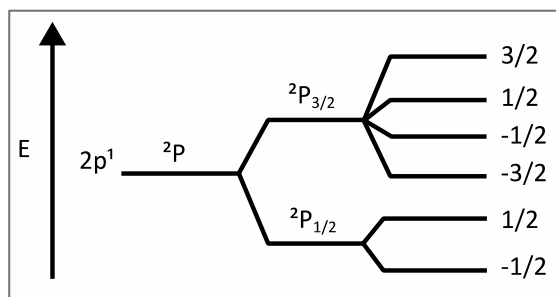
CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

6ª Questão (ADAPTADA DO ENADE 2021): Para átomos multieletrônicos, uma descrição detalhada da configuração eletrônica pode ser obtida com base no modelo vetorial. Neste modelo, o número quântico momento angular total (J) é dado pela soma dos números quânticos momento angular orbital total (L) e momento angular spin total (S) de todas as partículas. O resultado é representado através do símbolo de termo atômico (ou termo espectroscópico), $(^{2S+1})L_J$. A figura

ao lado representa os estados quânticos e os níveis energéticos associados ao termo espectroscópico para o elétron mais energético do átomo de boro (${}_5\text{B}$).

Baseado nas informações acima, indique os números quânticos momento angular total (J), momento angular orbital total (L) e momento angular spin total (S) do estado fundamental do elétron mais energético do átomo de boro.



Resposta:

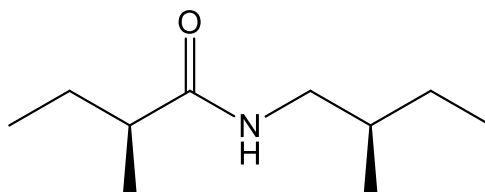
Termo espectroscópico do estado fundamental do elétron “ $2p^1$ ” do boro: ${}^2P_{1/2}$ (*vide figura*). Como o termo espectroscópico é dado por $(^{2S+1})L_J$, tem-se que $(2S+1) = 2 \Rightarrow S = 1/2$. Termo “P” $\Rightarrow L = 1$ e $J = 1/2$.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

7ª Questão: O sistema de nomenclatura IUPAC tem como objetivo garantir que o nome de uma substância esteja associado a uma única estrutura química. Desta forma, forneça o nome IUPAC para a estrutura química do feromônio (representada abaixo) do besouro *Migdolus fryanus*, o qual causa prejuízos severos à cultura da cana-de-açúcar nas principais regiões produtoras do Brasil.



Resposta:

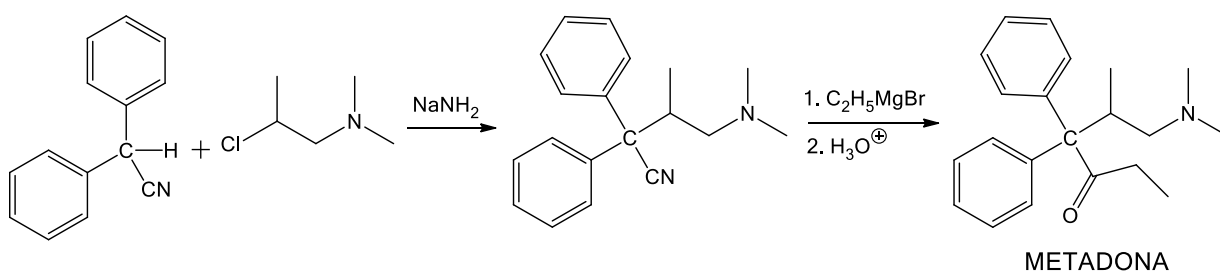
(2S)-2-metil-N-((2R)-2-metilbutil)butanamida

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

8ª Questão: A metadona é um opioide sintético que atua nos receptores μ e é qualitativa e quantitativamente análoga à morfina. A principal diferença reside na sua longa duração e na maior eficácia quando ingerido por via oral. A síntese da metadona é exibida abaixo. Forneça o mecanismo para cada uma das etapas reacionais.



Resposta:

