



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: 23/01/2024 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: O derramamento de óleo de 2019 no nordeste do Brasil foi considerado o maior dessa natureza em oceanos tropicais. Acerca desse episódio, foram analisadas amostras (fração hexânica apolar) de óleo por cromatografia gasosa (GC-FID). No preparo das amostras, foram usados o padrão interno (PI) *tetracosane* e dois padrões *surrogates* (PS) *hexadecane* e *triacontane*. Quanto à química de soluções, pede-se:

a) as principais características que um padrão interno (PI) e um padrão *surrogate* (PS) devem apresentar;

O PI é uma quantidade conhecida de um composto – diferente do analito – que é adicionado à amostra desconhecida. O sinal do analito é comparado com o sinal do padrão interno para a determinação da quantidade do analito presente, garantindo assim a qualidade do resultado. Os padrões internos são especialmente úteis para as análises em que a quantidade da amostra analisada, ou a resposta do instrumento, varia ligeiramente a cada análise. Já o PS é um padrão usado para avaliar a eficiência da extração. É adicionado uma quantidade conhecida ao extrato logo no início do preparo da amostra (extração) e ao final, o percentual de recuperação (exatidão) é calculada em função da área separada.

b) a concentração molar do alcano $C_{20}H_{42}$ sabendo que havia 0,200 ppb deste composto na amostra de óleo. Considere a massa específica do extrato de óleo igual a $1,00 \text{ g cm}^{-3}$.

Concentração do analito na amostra: $C_{20}H_{42} = 0,200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)

Convertendo: $(0,200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}) \div 10^3 = 2 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ (ppm)

$$(2 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}) \div 10^3 = 2 \times 10^{-7} \text{ g L}^{-1}$$

$$(2 \times 10^{-7} \text{ g L}^{-1}) \div (282,55 \text{ g mol}^{-1}) =$$

$$\Rightarrow [C_{20}H_{42}] = 7,07 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

2ª Questão: Um estudante do curso de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará realizou um experimento envolvendo a mistura de ácidos (fraco e forte) para ter uma visão mais geral do equilíbrio ácido-base. Para isso, foram misturados 10 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de ácido acético (CH₃COOH) com 10 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl). Quanto à mistura resultante, pede-se:

- a) a concentração de H₃O⁺ oriunda somente do ácido acético;
- b) o pH da mistura.

Dados $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

OBS: necessária a apresentação dos cálculos

Após a mistura, as concentrações molares de CH₃COOH e HCl são, respectivamente, 0,1 mol L⁻¹:

$$M1.V1 = M2.V2 \Rightarrow (0,2 \text{ mol L}^{-1}) \times (10 \text{ mL}) = M2 \times 20 \text{ mL} \Rightarrow M2 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

- a) No equilíbrio de dissociação do CH₃COOH e do HCl, temos as condições:

ácido forte HCl (totalmente dissociado)



Concentração (mol L⁻¹): 0,1 0,1 0,1

ácido fraco CH₃COOH (parcialmente dissociado) em meio contendo H₃O⁺ da reação de dissociação do HCl (princípio de Le Chatelier):



Concentração (mol L⁻¹): (0,1 - x) (x + 0,1) (x)

Aplicando a lei da ação das massas

$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$, sendo $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + x$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$ e $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$,

Substituindo, tem-se: $x = 1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow$ oriunda de CH₃COOH

- b) Desde que a concentração de H₃O⁺ ($1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) oriunda do CH₃COOH é desprezível se comparada à concentração de H₃O⁺ proveniente da dissociação do HCl (0,1 mol L⁻¹), então o valor de pH da mistura depende somente do ácido forte, HCl.

Assim:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,1) \Rightarrow \text{pH} = 1,0$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

3ª Questão: Deduza a expressão matemática para o cálculo do trabalho de expansão isotérmica reversível de um gás de Van der Waals.

Para um gás de Van der Waals, a pressão é calculada por:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (1)$$

Para um processo de expansão isotérmica reversível, a pressão externa é sempre igual à pressão do gás; logo o trabalho de expansão será:

$$dw = -pdV \quad (2)$$

Substituindo a Equação (1) na (2), tem-se:

$$dw = - \left(\frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \right) dV \quad (3) \quad dw = \left(- \frac{nRT}{V - nb} + a \frac{n^2}{V^2} \right) dV \quad (4)$$

Integrando-se a Equação (4), tem-se:

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} - \frac{nRT}{V - nb} dV + \int_{V_1}^{V_2} a \frac{n^2}{V^2} dV \quad (5)$$

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - nb} + an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \quad (6)$$

$$w = -nRT \ln \left[\frac{(V_2 - nb)}{(V_1 - nb)} \right] + an^2 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (7)$$

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

4ª Questão: O potencial-padrão do par $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ em uma célula eletroquímica se ajusta ao polinômio:

$E^\circ/V = 0,236 - 4,86 \times 10^{-4} (T/K) - 3,42 \times 10^{-6} (T/K)^2 + 5,87 \times 10^{-9} (T/K)^3$
Calcule a variação de entropia padrão do íon $\text{Cl}^-(\text{aq})$ na célula a 25°C .

Sabendo que a variação de entropia de célula eletroquímica pode ser calculado por:

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Deve-se, inicialmente, derivar a expressão em relação à temperatura, a pressão constante:

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = -4,86 \times 10^{-4} - 6,84 \times 10^{-6} (T/K) + 17,61 \times 10^{-9} (T/K)^2$$

Calculando o coeficiente de temperatura, a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, tem-se:

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = -4,86 \times 10^{-4} - 6,84 \times 10^{-6} (298 \text{ K}) + 17,61 \times 10^{-9} (298 \text{ K})^2$$

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = -9,6 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

Substituindo o valor acima na Equação (1):

$$\Delta S^\circ = 1 (96.485 \text{ C mol}^{-1})(-9,6 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1})$$
$$\Delta S^\circ = -92,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

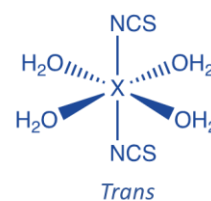
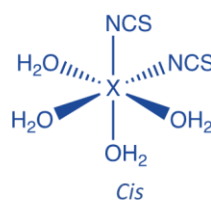
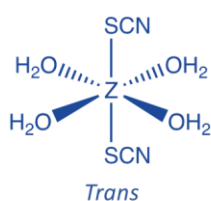
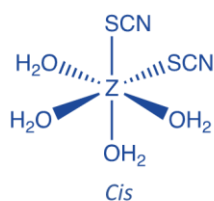
RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

5ª Questão: A interação entre o ânion ligante SCN^- e íons metálicos pode ser descrita através do conceito de ácidos e bases duras e macias de Pearson. Considere uma reação 1:2 (íon metálico : ligante SCN^-) em meio aquoso entre o ligante SCN^- e os íons metálicos hipotéticos, Z^{2+} , um ácido macio, e X^{3+} , um ácido duro, resultando em complexos do tipo $[\text{M}(\text{OH}_2)_4(\text{SCN})_2]^n$, onde $\text{M} = \text{Z}^{2+}$ ou X^{3+} , $n =$ carga líquida do complexo. Quanto aos compostos hipotéticos formados, pede-se as estruturas incluindo todos os isômeros possíveis.

De acordo com o conceito de Pearson teremos, para o ácido macio Z^{2+} , uma interação favorecida com o átomo de S (enxofre, átomo macio da base) do ligante SCN^- ; enquanto para o ácido duro X^{3+} , a coordenação deve ocorrer via N (nitrogênio, átomo duro da base). Portanto, podemos ter as estruturas abaixo (cargas omitidas):



RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

6ª Questão: A partir da correlação entre os diagramas de Tanabe-Sugano (TS) e os espectros de absorção eletrônica dos íons complexos $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ e $[\text{FeCl}_6]^{4-}$, foram determinados os valores de desdobramento de campo ligante de 4000 e 7600 cm^{-1} , respectivamente. Experimentalmente, verificou-se que a banda atribuída à transição permitida por spin é observada com maior intensidade no espectro eletrônico do íon complexo $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, comparativamente ao espectro do íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$, considerando o mesmo meio. Quanto aos compostos em análise, pede-se:

a) as transições permitidas por spin;



b) a justificativa para a observação de maior intensidade no espectro eletrônico do íon complexo $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, comparativamente ao íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$.

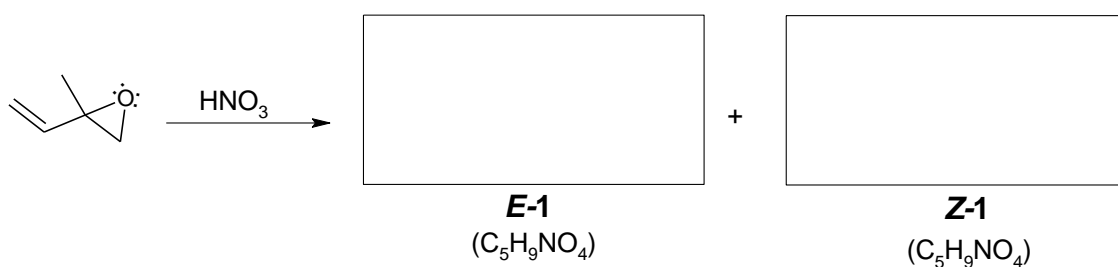
A transição permitida por spin no íon complexo $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (${}^5\text{T}_2 \leftarrow {}^5\text{E}$) não tem restrição de simetria, diferentemente do íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ (${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{T}_{2g}$) cujos estados envolvidos apresentam a mesma paridade (*gerade*) – este composto apresenta centro de inversão. A transição eletrônica entre estados de mesma paridade é proibida por simetria (regra de seleção de Laporte) justificando, assim, a menor intensidade no espectro eletrônico do íon complexo $[\text{FeCl}_6]^{4-}$.

RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

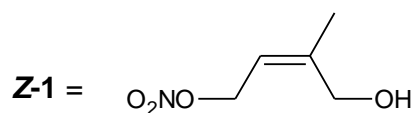
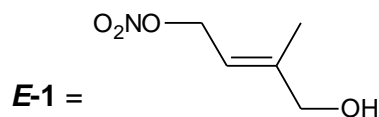
QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

7ª Questão: A reação de abertura do epóxido 2-metil-2-viniloxirano com ácido nítrico, mostrada abaixo, leva à formação de dois compostos diastereoisoméricos do tipo *E/Z* (**E-1** e **Z-1**). Assim, considerando os aspectos estereoquímicos, complete o esquema reacional, com as estruturas dos dois compostos indicados e mostre o mecanismo geral da formação desses compostos.

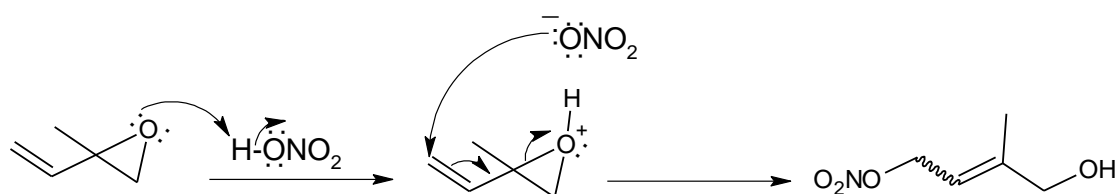


Resposta:

Estruturas:



Mecanismo:

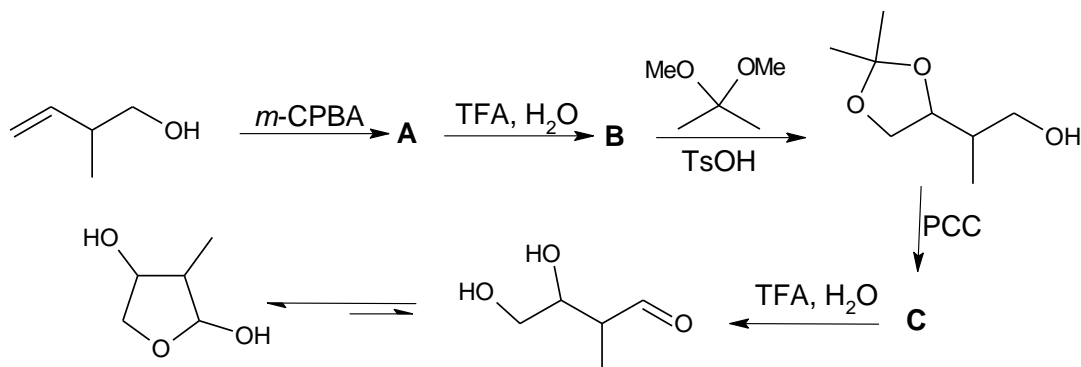


RESERVADO À COMISSÃO

CÓDIGO:

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

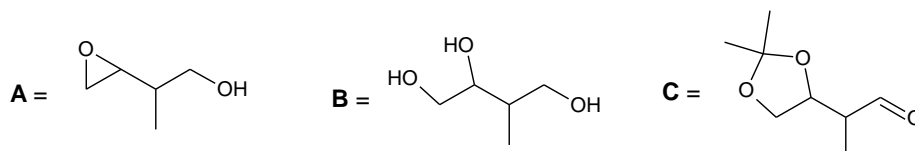
8ª Questão: Quanto à rota sintética abaixo, apresente as estruturas dos intermediários **A**, **B** e **C** e o mecanismo que justifica a formação de um tautômero cíclico, sabendo que dados de ressonância magnética nuclear (RMN) confirmam a formação de um hemiacetal cíclico.



Dados: *m*-CPBA = ácido *m*-cloroperbenzóico; TFA = ác. trifluoroacético e PCC = clorocromato de piridínio

Resposta:

Estruturas:



Mecanismo:

