

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química

EXAME DE SELEÇÃO PARA O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DOUTORADO

Data: _____

Horário: _____

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: _____

CÓDIGO: _____

**MARQUE UM "X" NAS QUESTÕES DE CONHECIMENTOS
ESPECÍFICOS A SEREM CORRIGIDAS**

QUESTÕES	A CORRIGIR
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	

CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Questão 1: Uma solução tampão composta por ácido bórico (H_3BO_3) e seu conjugado, o íon tetraidroxiborato $[B(OH)_4]^-$, deve ser preparada para operar com pH inicial de 9,20. O sistema deve ser capaz de neutralizar a adição de 0,010 mol de HCl a 1,00 L de solução.

Dados:

- pKa do ácido bórico (H_3BO_3) = 9,24 a 25 °C;
 - Volume total da solução tampão = 1,00 L;
 - A variação de volume decorrente da adição de reagentes pode ser considerada desprezível.
- a) Calcule a razão molar ($[B(OH)_4^-]/[H_3BO_3]$) necessária para que a solução apresente pH igual a 9,20.
- b) Determine as concentrações mínimas de H_3BO_3 e $B(OH)_4^-$ necessárias para que o tampão neutralize a adição de 0,010 mol de HCl sem que o pH final seja inferior a 9,00.

Resolução:

- a) Aplicar a Equação de Henderson-Hasselbalch para obter a razão:

$$pH = pKa + \log \frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]}$$

$$9,20 = 9,24 + \log \frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]}$$

$$\frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} = 10^{-0,04} = 0,912$$

- b) Compreender que o HCl reage estequiometricamente com a base do tampão:

I. No item (a) foi encontrado:

$$\frac{[B(OH)_4^-]}{[H_3BO_3]} = 0,912$$

Vamos chamar a concentração inicial de ácido de: $[H_3BO_3]_i = x$

Como a razão deve ser 0,912:

$$[B(OH)_4^-]_i = 0,912x$$

II. O ácido forte consome a base do tampão:

	$B(OH)_4^-(aq) +$	$H^+(aq)$	$\rightleftharpoons$	$H_3BO_3(aq) +$	$H_2O(l)$
Início	0,912x	+0,010		x	
Variação	-0,010			+0,010	
Equilíbrio	0,912x - 0,010			x + 0,010	

Como o volume é 1,0 L, mol e $molL^{-1}$ têm o mesmo valor numérico.

III. Como queremos as concentrações mínimas para que o pH final NÃO seja inferior a 9,00 usamos a condição limite, $\text{pH} = 9,00$.

Aplicando a Equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH}_f = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[B(OH)_4^-]_f}{[H_3BO_3]_f} \right)$$

$$9,00 = 9,24 + \log \left(\frac{0,912x - 0,010}{x + 0,010} \right)$$

$$10^{-0,24} = \frac{0,912x - 0,010}{x + 0,010}$$

$$0,575 = \frac{0,912x - 0,010}{x + 0,010}$$

$$x = 0,0467$$

IV. Determinar as concentrações iniciais

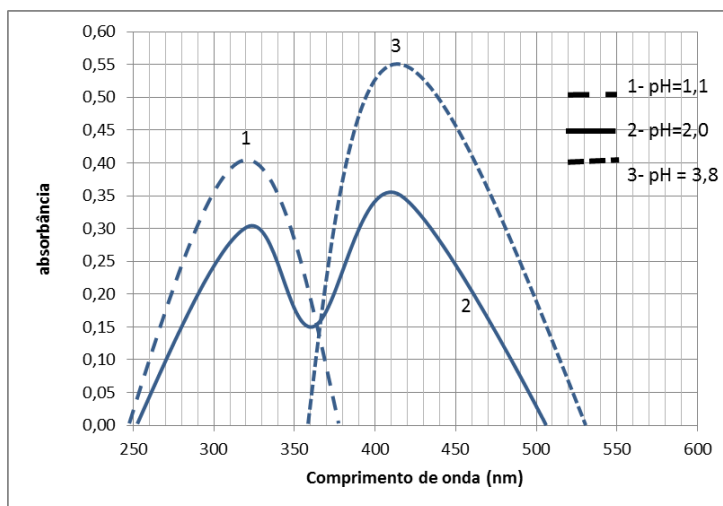
$$[H_3BO_3]_i = 0,0467 \text{ molL}^{-1}$$

$$[B(OH)_4^-]_i = 0,912x \quad [B(OH)_4^-]_i = 0,0426 \text{ molL}^{-1}$$

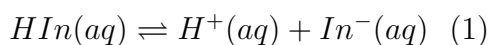
CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Questão 2: Um indicador ácido-base (H_{In}) comporta-se em solução aquosa como um ácido fraco. Visualmente, observa-se que a cor da solução se mantém inalterada nas seguintes zonas de pH: $pH < 1,5$ (cor 1) e $pH > 3,0$ (cor 2). Foram preparadas diversas soluções com a mesma concentração total de indicador ($3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) com diferentes valores de pH. Os espectros de absorção foram obtidos (mostrados a seguir) utilizando uma célula de 1 cm de espessura.



Usando a lei de Lambert-Beer, e sabendo que a concentração total (C_0) de indicador utilizada foi de ($3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), calcule a absorvidade molar das espécies absorventes (HA e A^-) no ponto isobéstico.

Resolução:

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (2)$$

$$C_0 = [In^-] + [HIn] = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (3)$$

Lei de Lambert-Beer:

$$A_t = A_{In^-} + A_{HIn} \quad (4)$$

$$A_{In^-} = \varepsilon_{In^-} b [In^-] \quad (5)$$

$$A_{HIn} = \varepsilon_{HIn} b [HIn] \quad (6)$$

Calculando ε_{In^-} e ε_{HIn} :

No ponto isobéstico ($\lambda = 365 \text{ nm}$), $\varepsilon_{In^-} = \varepsilon_{HIn}$, e ($[In^-] + [HIn]$) é constante. Logo, $A_{In^-} = A_{HIn}$, ou seja, igualando as equações 5 e 6, temos:

$$\varepsilon_{In^-} b [In^-] = \varepsilon_{HIn} b [HIn], \text{ sendo } \varepsilon_{In^-} b = \varepsilon_{HIn} b$$

Usando a absorbância total (em 365 nm) e aplicando na equação 4, encontramos:

$$0,15 = \varepsilon_{In^-} b [In^-] + \varepsilon_{HIn} b [HIn]$$

$$0,15 = \varepsilon_{In^-} b ([In^-] + [HIn])$$

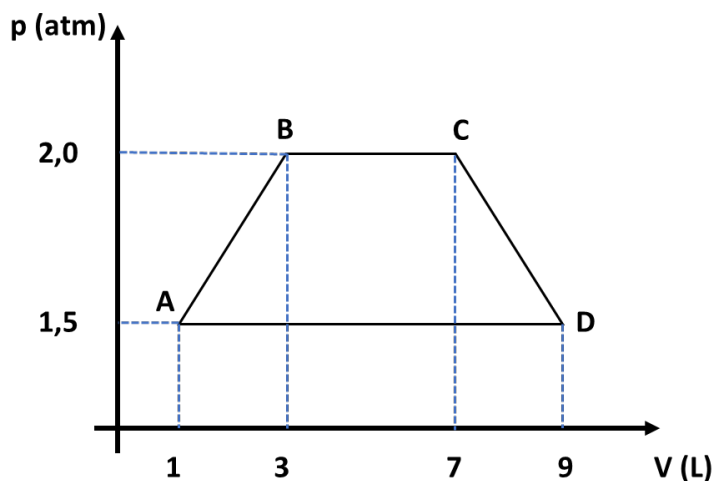
$$0,15 = \varepsilon_{In^-} b (C_0)$$

$$\varepsilon_{HIn} = \varepsilon_{In^-} = 0,15 / 3,4 \times 10^{-4} = 441,17 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

Questão 3: Uma amostra de ferro foi colocada em um béquer contendo uma solução aquosa de HCl e observou-se a produção de gás hidrogênio. O trabalho produzido pelo gás foi equivalente à quantidade produzida em um ciclo completo do processo ABCDA representado na ilustração a seguir:



Sabendo que ΔU^0 e ΔH^0 para a reação a 25°C valem $-91,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e -89 kJ mol^{-1} , respectivamente, calcule a massa de ferro que reagiu.

Informação adicional: $\text{Fe}(s) + 2\text{HCl}(aq) \longrightarrow \text{FeCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$

Resolução:

O valor do trabalho (w) produzido corresponde à área do trapézio. Logo:

$$w = \frac{(4L + 8L)(0,5 \text{ atm})}{2} = 3 \text{ atm L} \cong 304 \text{ Pa m}^3 = 304 \text{ J}$$

Pelas informações apresentadas sabe-se que a reação ocorreu em um béquer (sistema aberto) e podemos inferir que a pressão será constante:

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(pV) = \Delta U^0 + p\Delta V$$

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 - w$$

$$w = \Delta U^0 - \Delta H^0$$

Substituindo os valores para 1 mol de H_2 produzido:

$$w = -91,5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-89 \text{ kJ mol}^{-1}) = -2,5 \text{ kJ mol}^{-1} = -2500 \text{ J mol}^{-1}$$

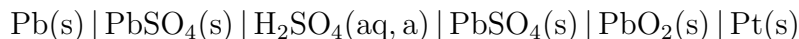
onde o sinal negativo significa que o sistema perdeu 2500 kJ de energia, que foi produzida na vizinhança. Como a proporção é 1:1 entre $\text{Fe}(s)$ e $\text{H}_2(g)$, pode-se concluir que essa seria a quantidade de trabalho obtida pela reação com 1 mol de $\text{Fe}(s)$. Contudo, pelo gráfico o sistema produziu na vizinhança 304 J de energia; logo:

$$n_{\text{Fe}} = \left(\frac{1 \text{ mol}}{2500 \text{ J}} \right) (304 \text{ J}) \cong 0,1216 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Fe}} = (0,1216 \text{ mol}) \left(\frac{55,85 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \cong 6,79 \text{ g}$$

CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE FÍSICO-QUÍMICA

Questão 4: Considere a célula eletroquímica

operando em uma solução aquosa de ácido sulfúrico com concentração fixa de 1 *m*. Medidas experimentais mostraram que, na faixa de temperatura compreendida entre 0°C e 60°C, a força eletromotriz da célula pode ser representada pela expressão

$$E(\text{V}) = 1.9174 + (5.61 \times 10^{-5})T + (1.08 \times 10^{-6})T^2$$

onde T é a temperatura em graus Celsius.

Calcule os valores de ΔG , ΔS e ΔH para a reação da célula a 25°C.

Resolução

Para $T = 25^\circ\text{C}$,

$$E = 1.9174 + (5.61 \times 10^{-5})(25) + (1.08 \times 10^{-6})(25)^2 = 1.91948 \text{ V}.$$

Como a reação global envolve a transferência de $n = 2$ elétrons,

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G = -(2)(96485)(1.91948) = -3.70 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

$$\boxed{\Delta G = -370.3 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P.$$

$$\frac{dE}{dT} = 5.61 \times 10^{-5} + 2(1.08 \times 10^{-6})T,$$

e para $T = 25^\circ\text{C}$,

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_{25} = 1.101 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}.$$

Assim,

$$\Delta S = (2)(96485)(1.101 \times 10^{-4}) = 21.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$$\boxed{\Delta S = 21.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

Finalmente,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta H = -370.3 + (298.15)(0.02125) = -364.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\boxed{\Delta H = -364.0 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 5: Três amostras, **A**, **B** e **C**, contendo íons complexos de Fe^{2+} ou Fe^{3+} e os ligantes Cl^- , CN^- ou H_2O , foram analisadas e os resultados encontram-se listados abaixo:

Amostra A: $\mu_S = 5,92$; solução de coloração amarela intensa; Na^+ como contra íon; não possui transição de campo ligante permitida por spin.

Amostra B: $\mu_S = 4,89$; solução de coloração verde-pálida; Br^- como contra íon; possui apenas uma transição de campo ligante permitida por spin.

Amostra C: $\mu_S = 0,00$; solução de coloração amarela-pálida; Na^+ como contra íon; possui mais de três transições de campo ligante permitidas por spin.

Sabendo que os compostos são homolépticos e podem apresentar geometrias octaédricas ou tetraédricas, complete a tabela abaixo:

Amosta	*Formulação	Transições d-d permitidas por spin
A		
B		
C		

*Formulação no estado sólido

μ_S = Susceptibilidade magnética.

Resolução:

Amosta	*Formulação	Transições d-d permitidas por spin
A	$Na[FeCl_4]$	xxx
B	$[Fe(OH_2)_6]Br_2$	${}^5E \leftarrow {}^5T_2$
C	$Na_4[Fe(CN)_6]$	${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g} ; {}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} ; {}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$

*Formulação no estado sólido

μ_S = Susceptibilidade magnética.

RESERVADO À COMISSÃO

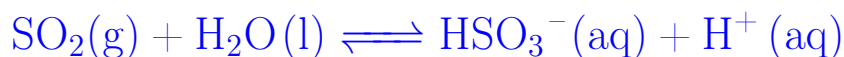
CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 6: Enxofre sólido em ambiente aerado produz dióxido de enxofre que, ao reagir com água, gera o íon hidrogenossulfito (HSO_3^-), um dos causadores do fenômeno da “chuva ácida”. Quanto ao processo mencionado, pede-se:

- a) as duas equações químicas representativas das reações;
- b) a quantidade (em g) de HSO_3^- produzida a partir de 64,064 g de dióxido de enxofre, admitindo 100 % de rendimento.

Resolução:

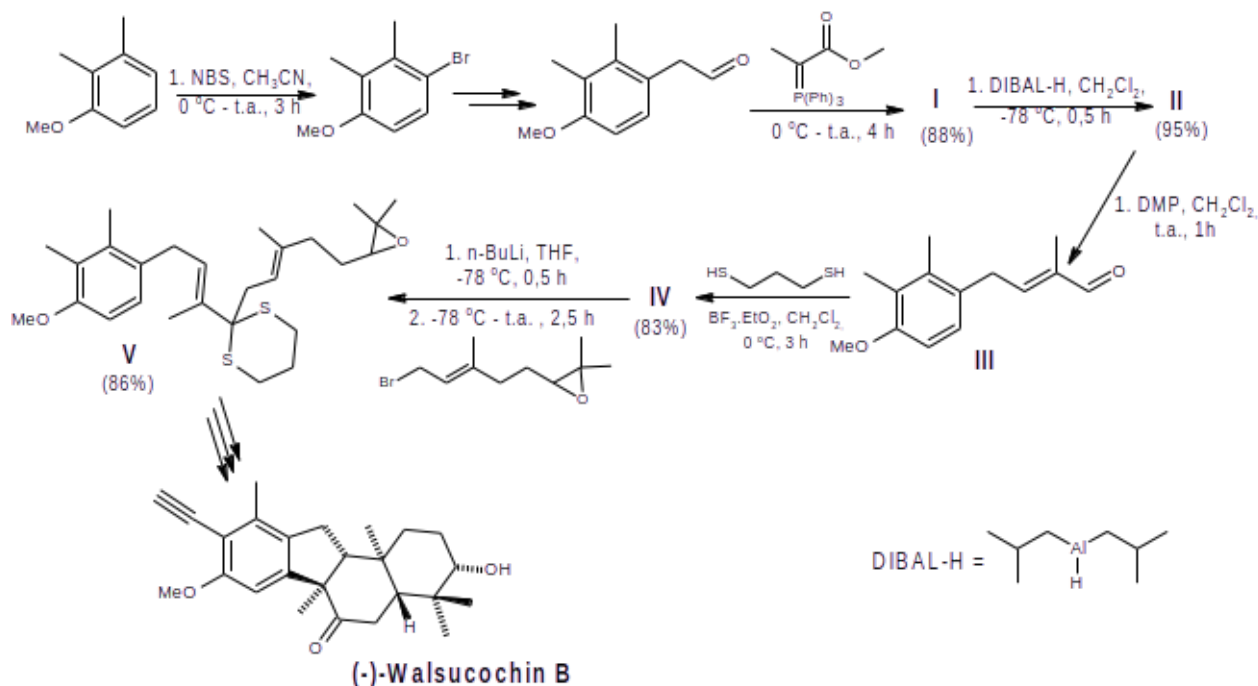


- b) 1 mol de SO_2 produz 1 mol de HSO_3^- . Como 64,064 g de SO_2 correspondem a 1 mol de SO_2 , foram produzidos 81,071 g de HSO_3^- , admitindo 100 % de rendimento.

CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

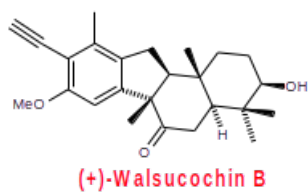
Questão 7: O nortriterpenoide **walsucochin B**, isolado de *Cochinchinensis walsura*, pode ser sintetizado conforme o esquema reacional abaixo, no qual são mostradas algumas etapas importantes da síntese. Dessa forma, avalie o esquema e responda o que se pede.



- Mostre as estruturas de linhas dos produtos **I**, **II** e **IV**, que estão faltando no esquema.
- Quantos estereoisômeros são possíveis para a **walsucochin B**.
- Mostre a estrutura de linhas da (+)-**walsucochin B**.
- Mostre o mecanismo envolvido na conversão do produto **IV** em **V**.
- A conversão do produto **III** em **IV** envolve uma estratégia sintética de *umpolung* (do alemão = inversão de polaridade), que tem como consequência uma mudança na reatividade nata de um dado grupo funcional. Explique qual foi a mudança de reatividade ocorrida.

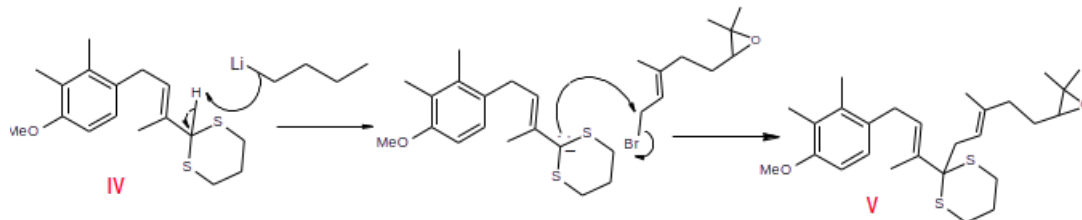
Resolução:

-
- 2⁵ estereoisômeros ou 32 estereoisômeros.



c)

d) Mecanismo da conversão de **IV** em **V**:

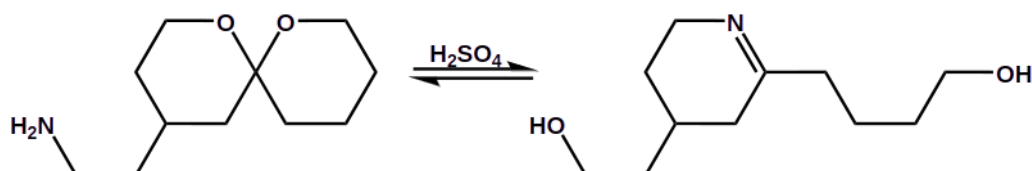


e) A carbonila de **III** que é um centro eletrofílico, alvo de ataques nucleofílicos, ao ser convertida em uma ditiana em **IV**, torna-se um nucleófilo após sofrer desprotonação, na presença de uma base forte como n-BuLi.

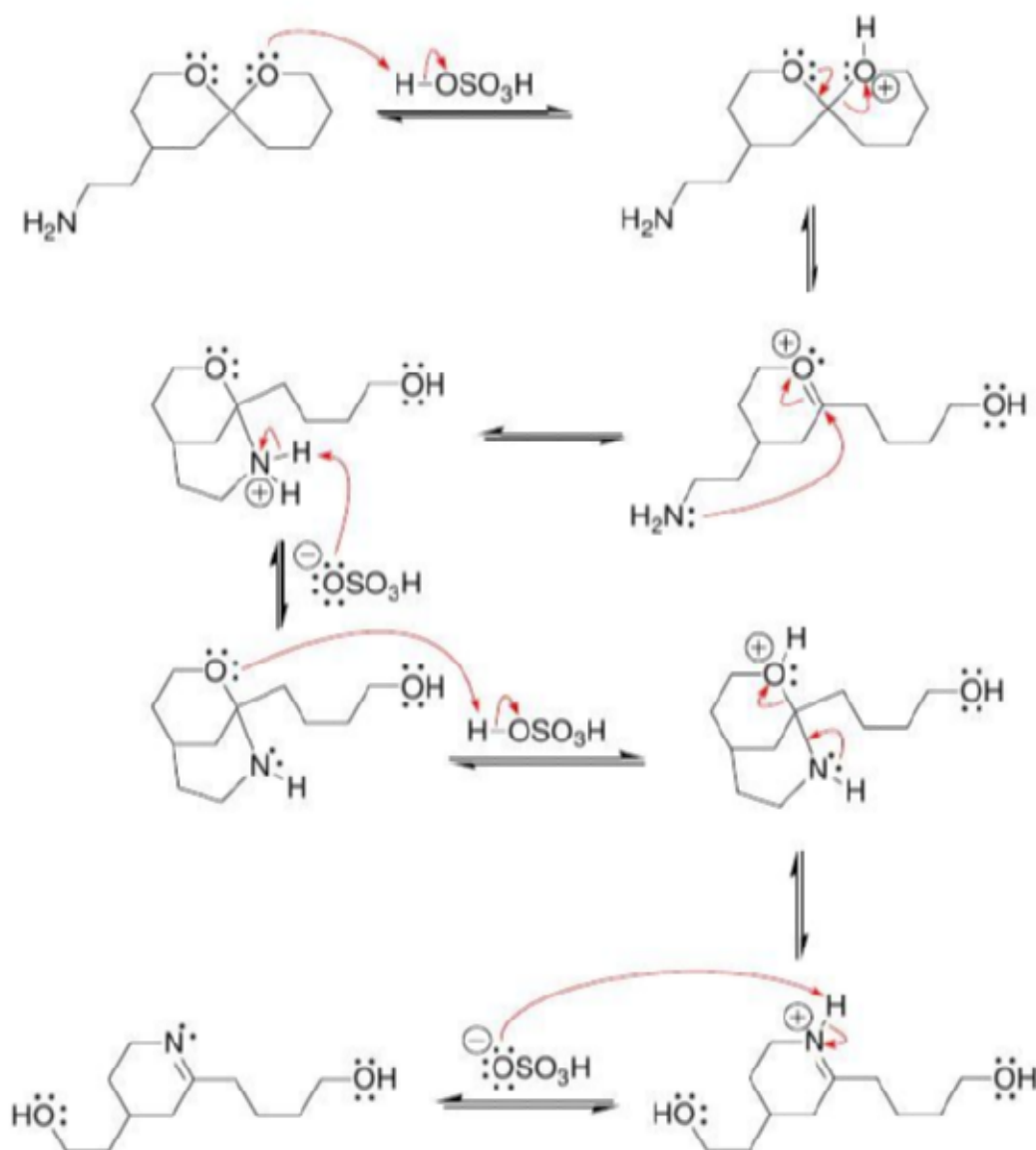
CÓDIGO: _____

QUESTÃO ESPECÍFICA DE QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 8: Proponha o mecanismo para a reação abaixo, não sendo necessário abrir o acetal em uma cetona. Procure um intermediário que possa ser atacado pelo grupo amino, o que acarretará em uma diminuição do número de etapas.



Resolução:

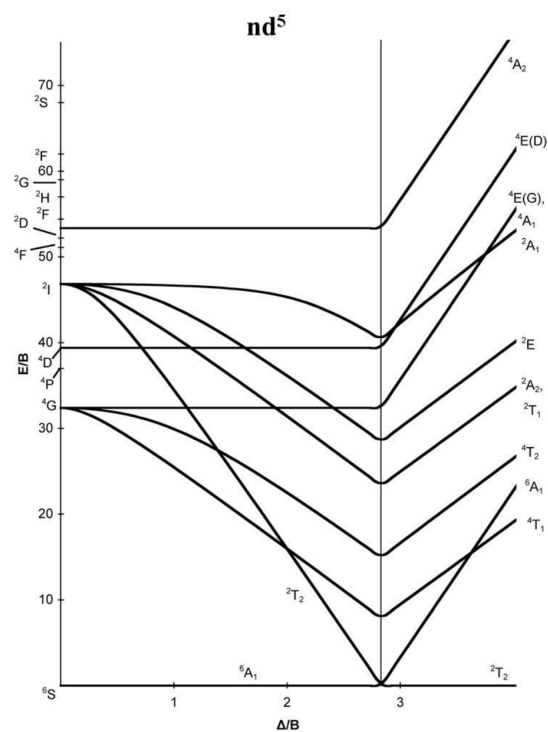
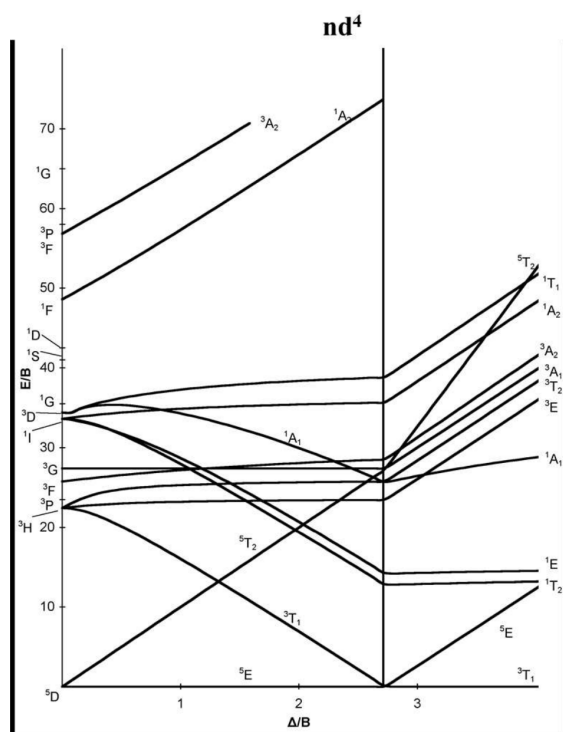
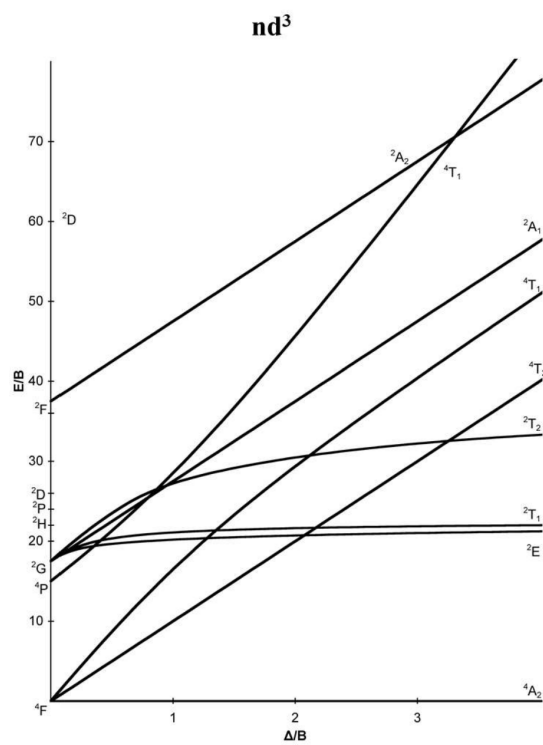
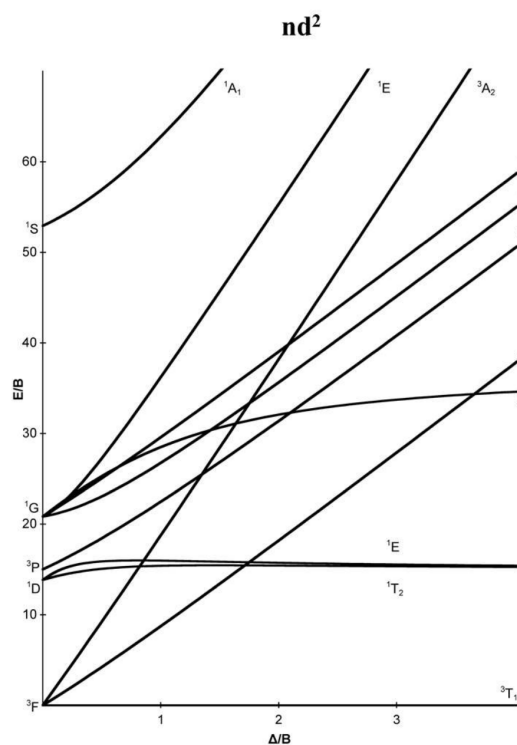


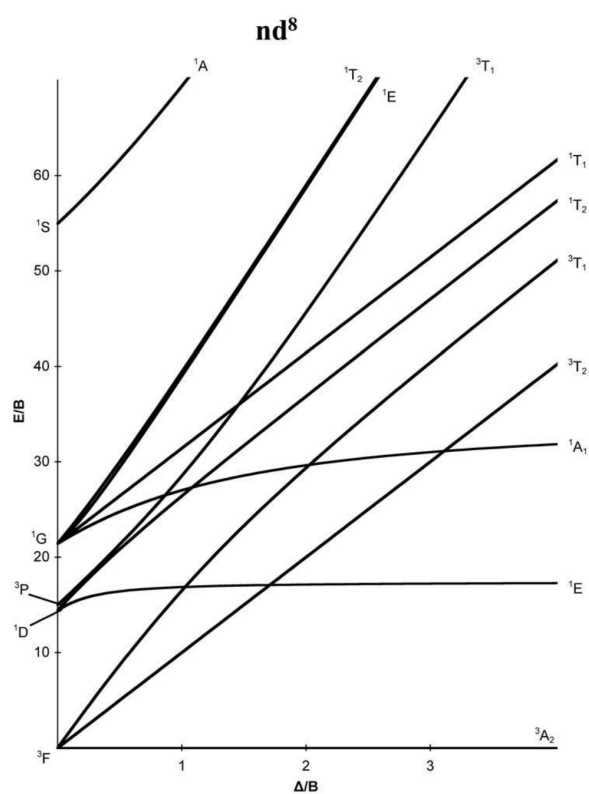
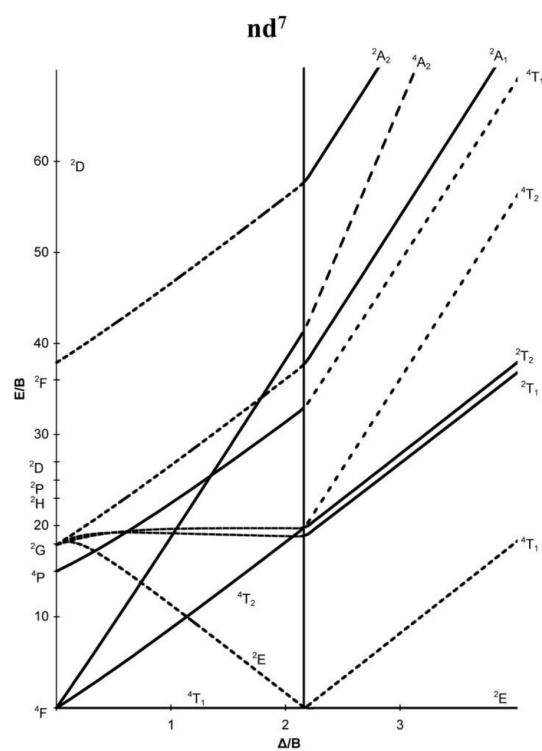
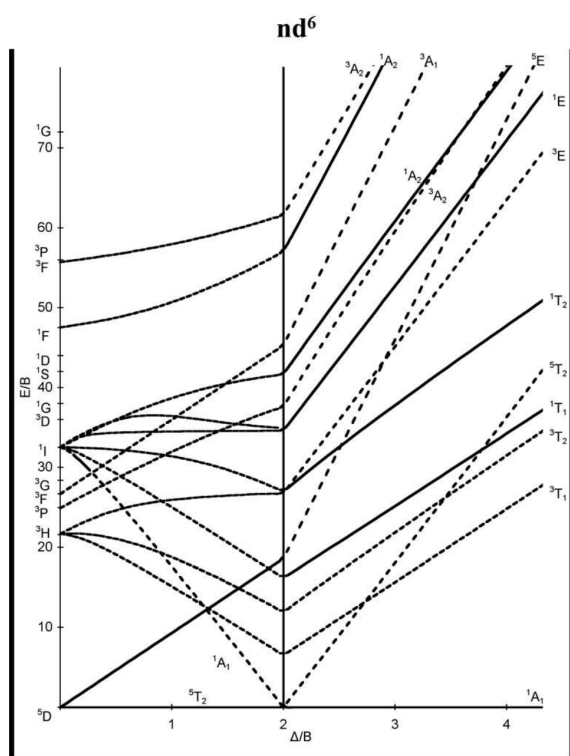
MATERIAL SUPLEMENTAR

$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p$	$\Delta G^\circ = -nF E^\circ$
$E^\circ = \frac{RT}{\nu F} \ln K$	$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$
$C_p - C_V = R$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$	$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$
$\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$	$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$\Delta U = q + w$	$\Delta U = nC_V \Delta T$
$\Delta H = nC_p \Delta T$	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$
$\mu_S = \sqrt{[N(N+2)]}$	

MATERIAL SUPPLEMENTAR

Diagramas de Tanabe-Sugano





1	2	18
1 1,008(2)* H HIDROGÊNIO	2 4,0026 He HÉLIO	
3 6,94(6)* Li LÍTIO	4 9,0122 Be BERÍLIO	5 10,81(2)* B BORO
11 22,990 Na SÓDIO	12 24,305(2)* Mg MAGNÉSIO	13 26,982 Al ALUMÍNIO
19 39,098 K POTÁSSIO	20 40,078(4) Ca CÁLCIO	21 44,956 Sc ESCÂNDIO
37 85,468 Rb RUBÍDIO	38 87,62 Sr ESTRÔNCIO	39 88,906 Y ÍTRIO
55 132,91 Cs CÉSIO	56 137,33 Ba BÁRIO	57 - 71 LANTANÍDIOS
87 Fr FRÂNCIO	88 Ra RÁDIO	89 - 103 ACTINÍDIOS
Número atômico		
Símbolo		
Nome		
Zn - sólido Hg - líquido Ne - gás Cf - sintético		
14 28,085* Si SILÍCIO	15 30,974 P FÓSFORO	16 32,06(2)* S ENXOFRE
31 69,723 Ga GÁLIO	32 72,63(1) Ge GERMÂNIO	33 74,922 As ARSÊNIO
49 114,82 In ÍNDIO	50 118,71 Sn ESTANHO	51 121,75 Sb ANTIMÔNIO
81 204,38 Tl TÁLIO	82 207,2(1)* Pb CHUMBO	83 208,98 Bi BISMUTO
111 Ag PRATA	112 Cd CÁDMIO	113 Hg MERCÚRIO
119 Au OURO	120 Pt PLATINA	121 Ir ÍRIDIO
127 Rh RÓDIO	128 Pd PALÁDIO	129 Cu COBRE
137 Ni NÍQUEL	138 Co COBALTO	139 Fe FERRO
145 Mn MANGANÊS	146 Cr CRÔMIO	147 V VANÁDIO
153 Ti TITÂNIO	154 Zr ZIRCÔNIO	155 Hf HÁFNIO
161 Mo MOLIBDÊNIO	162 Tc TECNÉCIO	163 Ru RUTÊNIO
172 Os ÓSMIO	173 Ir ÍRIDIO	174 Pt PLATINA
181 Re RÊNIO	182 Os ÓSMIO	183 Ir ÍRIDIO
190 W TUNGSTÊNIO	191 Re RÊNIO	192 Os ÓSMIO
201 Db DÚBNIUM	202 Sg SEABÓRGIO	203 Bh BÓHRIO
210 Rf RUTHERFÓRDIO	211 Db DÚBNIUM	212 Hs HÁSSIO
220 Mc MOSCÓVIO	221 Lv LIVERMÓRIO	222 Ts TENNESSO
230 Og OGANESSÔNIO	231 Mc MOSCÓVIO	232 Lv LIVERMÓRIO

Atenção: para saber como obter uma tabela periódica com muitas outras informações adicionais, acesse www.s bq.org.br/divulgacao

57 138,91 La LANTÂNIO	58 140,12 Ce CÉRIO	59 140,91 Pr PRASEODÍMIO	60 144,24 Nd NEODÍMIO	61 147,07 Pm PROMÉCIO	62 150,36(2) Sm SAMÁRIO	63 151,96 Eu EUROPIUM	64 157,25(3) Gd GADOLÍNIO	65 158,93 Tb TÉRBIO	66 162,50 Dy DISPRÓDIO	67 164,93 Ho HÓLMIO	68 167,26 Er ÉRBIO	69 168,93 Tm TÚLIO	70 173,05(2) Yb ÍTERBIO	71 174,97 Lu LUTÉCIO
89 227,03 Ac ACTÍNIO	90 227,03 Th TÓRIO	91 232,04 Pa PROTÁCTÍNIO	92 238,03 U URÂNIO	93 238,03 Np NEPTÚNIO	94 238,03 Pu PLUTÓNIO	95 238,03 Am AMÉRICIO	96 238,03 Cm CÚRIO	97 238,03 Bk BERKÉLIO	98 238,03 Cf CALIFÓRNIO	99 238,03 Es EINSTEÍNIO	100 238,03 Fm FÉRMIO	101 238,03 Md MENDELÉVIO	102 238,03 No NOBÉLIO	103 238,03 Lr LAURÊNCIO

