

PROCESSO SELETIVO – 04/2023

Área de Conhecimento: Química Geral e Orgânica

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

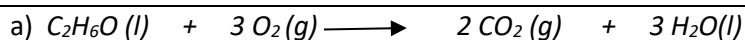
QUESTÃO 1 – 2,00 pontos

- a) $K = \frac{[NO][NO_2]}{[N_2O_3]}$ desloca para os produtos.
- b) $K = \frac{[SO_2]}{[O_2]}$ desloca para os produtos.
- c) $K = \frac{[CO_2]}{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}$ desloca para os reagentes.
- d) $K = \frac{[[CoCl_4]^{2-}]}{[[Co(H_2O)_6]^{2+}][Cl^-]^4}$ desloca para os produtos.

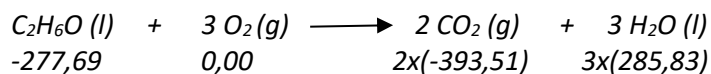
Referências:

KOTZ, J. C. Química e reações químicas. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. (Capítulo Princípios da Reatividade Química - Equilíbrios)

QUESTÃO 2 - 2,00 pontos



b)



$$\Delta H^{\circ}_c = (\sum \Delta H^{\circ}_f, \text{produtos}) - (\sum \Delta H^{\circ}_f, \text{reagentes})$$

$$\Delta H^{\circ}_c = [2x(-393,51) + 3x(285,83)] - (-277,69 + 0,00)$$

$$\Delta H^{\circ}_c = 1,36682 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (com 6 algarismos significativos)}$$

c) *O etanol é líquido a temperatura ambiente porque suas interações intermoleculares são do tipo ligações de hidrogênio, enquanto no éter dimetílico, apesar deste ter a mesma massa molar do etanol, as interações são dipolo-dipolo, que são mais fracas que as ligações de hidrogênio.*

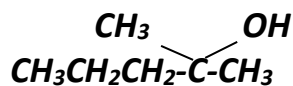
Referências:

KOTZ, J. C. Química e reações químicas. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. (Capítulo 4 / Capítulo 6)

QUESTÃO 3 - 2,00 pontos

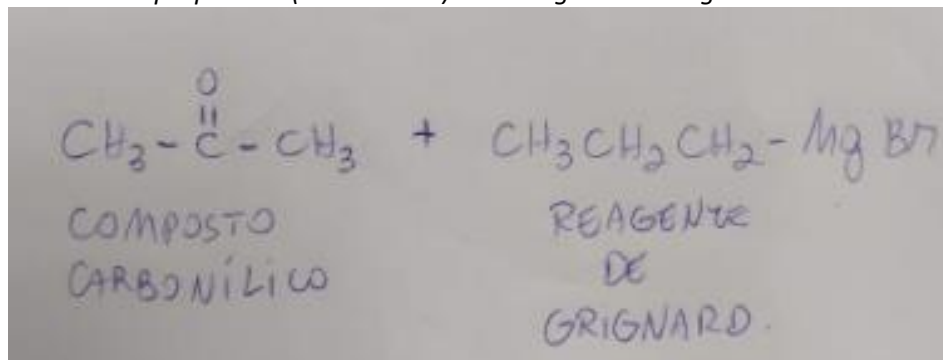
a)

O 2-metil-2-pentanol é um álcool terciário, pois possui três grupos alquílicos ligados ao carbono ligado ao grupo OH. Sua estrutura é:

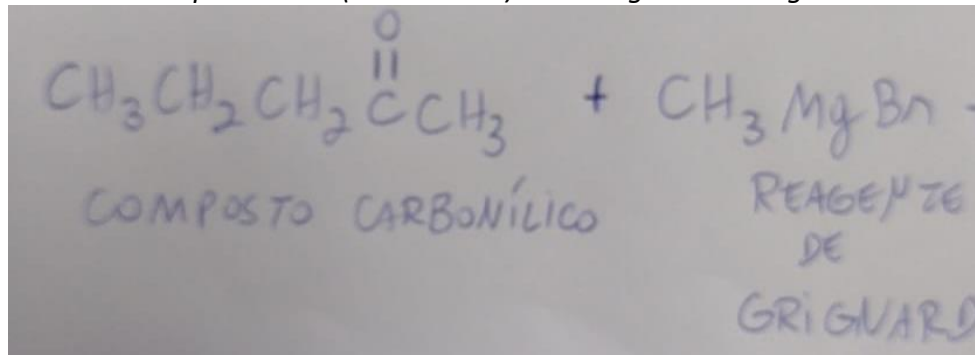


b) São três rotas possíveis para preparar o 2-metil-2-pentanol.

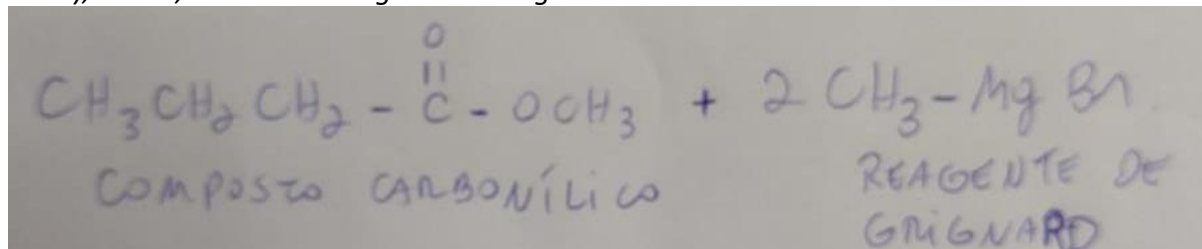
Partindo da propanona (uma cetona) e do reagente de Grignard abaixo:



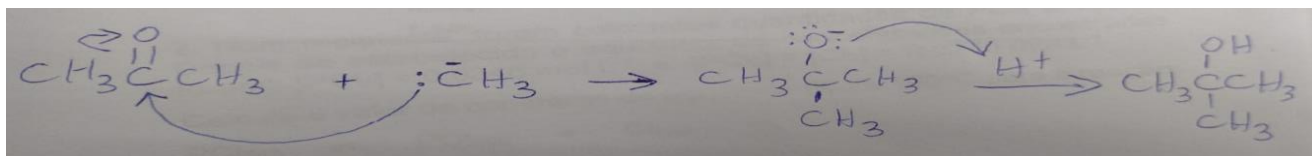
Partindo da 2-pentanona (uma cetona) e do reagente de Grignard abaixo:



Partindo de 1,00 mol do butanoato de alquila, vinila ou arila, como por exemplo, o butanoato de metila (um éster), e de 2,00 mols do reagente de Grignard abaixo:



c) O mecanismo envolve o ataque nucleofílico de uma carbânio à carbonila, deficiente de elétrons, com a formação de um intermediário tetraédrico, cujo átomo de carbono está carregado negativamente. A carga elétrica do oxigênio é neutralizada quando o ácido forte é adicionado na segunda etapa da reação.



d) O espectro de IV do 2-metil-2-pentanol tem uma banda intensa e alargada, característica de estiramento OH em ligação de hidrogênio, em aproximadamente 3.300 cm^{-1} , enquanto o composto carbonílico precursor tem no seu espectro de IV uma banda de estiramento C=O (carbonila), intensa e fina, em aproximadamente $1.600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Para acompanhar a reação por espectroscopia IV, deve-se monitorar o “aparecimento” da banda de OH e a diminuição (“desaparecimento”) da banda C=O ao longo do experimento.

Referências:

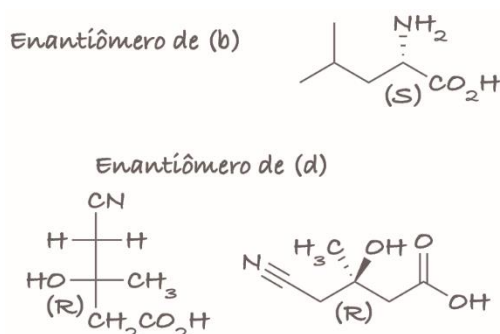
SOLOMONS, T.W.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica, Vol. 1, 10ª ed., Ed. LTC, 2012. (Capítulo 2, item 2.16 / Capítulo 11, item 11.1 /Capítulo 16, item 16.6)

QUESTÃO 4 - 2,00 pontos

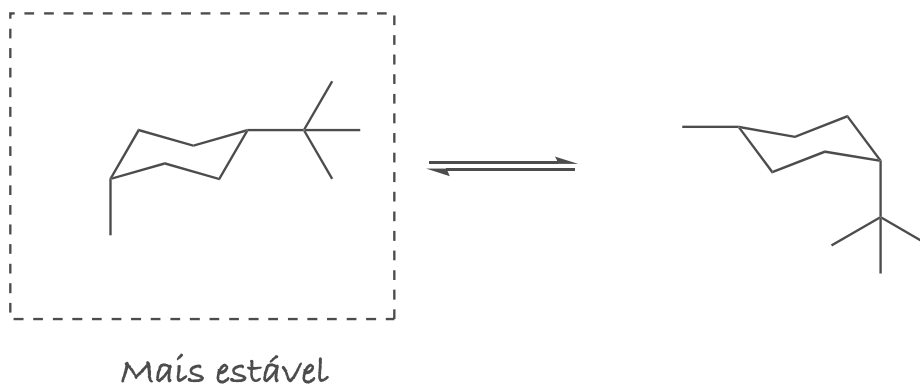
- a) O candidato deve avaliar a presença de centros estereogênicos e planos de simetria para realizar a classificação dos compostos em quirais ou aquirais. Somente dois dos compostos desenhados são quirais: as moléculas (b) e (d).

A molécula (a) possui plano de simetria, não sendo quiral. O plano de simetria corta o ciclo ao meio, no carbono 2, entre as hidroxilas. A molécula (b) é quiral e possui um centro estereogênico, o carbono 2. A molécula (c), apesar de possuir dois centros estereogênicos, carbonos 3 e 4, é meso e, portanto, aquiral. Seu plano de simetria aparece entre os carbonos 3 e 4. A molécula (d) é quiral, seu centro estereogênico é o carbono 3.

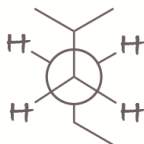
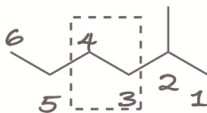
- b) O candidato deve desenhar o enantiômero do composto (b) e o enantiômero do composto (d), que são as únicas moléculas quirais do item anterior. O desenho pode ser realizado em fórmula em perspectiva ou projeção de Fisher, mas a configuração absoluta dos centros estereogênicos deve estar correta, indicando a imagem especular de (b) e (d).



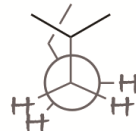
- c) O candidato deve conseguir traduzir a nomenclatura em desenho em cadeia. Pode fazer isso através do desenho plano, primeiramente, ou diretamente a partir da nomenclatura. Abaixo estão desenhadas as duas conformações em cadeia possíveis para o composto citado. A justificativa para a primeira conformação ser mais estável deve conter a presença do maior grupo, a saber, terc-butila, em equatorial evitando as interações estéreas do tipo 1,3- diaxiais. Além disso, o grupamento terc-butila em equatorial fica antiperiplanar ao restante da cadeia do cicloexano.



d)



*Conformação Alternada
 Antiperiplanar*



*Conformação Eclipsada
 Sinperiplanar*

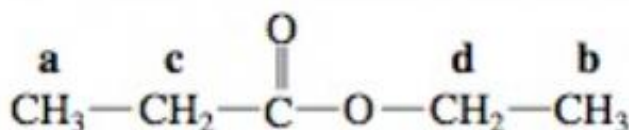
O candidato deve desenhar as conformações de Newman, pelo menos, para as duas conformações solicitadas, a mais estável e a menos estável: Conformação alternada antiperiplanar e conformação eclipsada sinperiplanar, respectivamente. A primeira conformação é mais estável, pois os grupos maiores de cada carbono, a saber, isopropila para o carbono 3 e etila para o carbono 4, ficam o mais distante possível, com ângulo diedro de 180° em relação ao outro. Já, a segunda conformação desenhada é a menos estável, pois possui esses grupos citados o mais próximo possível, com ângulo diedro de 0°, havendo uma interação estérica importante. Cabe ainda ressaltar, que a primeira conformação é do tipo alternada, evitando repulsões eletrônicas de orbitais moleculares ligantes (cheios) alinhados a outros orbitais moleculares ligantes. Isso não ocorre na segunda conformação, onde todos os orbitais moleculares ligantes e, portanto, cheios do carbono 3, ficam exatamente na frente dos orbitais moleculares ligantes do carbono 4, havendo uma repulsão eletrônica.

Referencias:

CLAYDEN, J.; GREEVES, N. J.; WARREN, S.; WOTHERS, P. Organic chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2003. Capítulo 14/ Capítulo 16

QUESTÃO 5 - 2,00 pontos

Note que esse problema não fornece uma fórmula molecular. Precisamos obtê-la a partir da evidência espectral. O pico de íon molecular aparece em $m/z = 102$. Usando a Regra do Treze, podemos calcular a fórmula C_7H_{18} para o pico em 102. O espectro infra-vermelho mostra uma absorção forte em 1740 cm^{-1} , sugerindo que um éster simples não conjugado está presente no composto. A presença de um C—O (forte e largo) em 1200 cm^{-1} confirma o éster. Sabemos agora que há dois átomos de oxigênio na fórmula. Retornando à evidência espectral de massa, a fórmula calculada por meio da Regra do Treze foi C_7H_{18} . Podemos modificar essa fórmula convertendo carbonos e hidrogênios (um carbono e quatro hidrogênios por átomos de oxigênio) em dois átomos de oxigênio, o que resulta em $C_5H_{10}O_2$, a fórmula molecular do composto. Podemos agora calcular o índice de deficiência de hidrogênio desse composto, que é igual a um e corresponde à insaturação do grupo C=O. O espectro infravermelho também apresenta absorção C—H sp^3 (alifática) abaixo de 3000 cm^{-1} . Concluímos que o composto é um éster alifático com fórmula $C_5H_{10}O_2$. Observe que o espectro RMN de ^{13}C apresenta um total de cinco picos, correspondentes exatamente ao número de carbonos na fórmula molecular! Essa é uma boa confirmação de nosso cálculo da fórmula pela Regra do Treze (cinco átomos de carbono). O pico em 174 ppm corresponde ao carbono C=O éster. O pico em 60 ppm é um átomo de carbono desblindado que ocorreu por causa de um átomo de oxigênio de ligação simples vizinho. Os outros átomos de carbono são relativamente blindados. Esses três picos correspondem à parte remanescente da cadeia de carbono no éster. Nesse ponto, provavelmente poderíamos derivar algumas estruturas possíveis. O espectro RMN de 1H deve confirmá-las. Usando os traços integrais do espectro, devemos concluir que os picos apresentados têm a razão 2:2:3:3 (de baixo para cima). Esses números totalizam 10 átomos de hidrogênio na fórmula. Agora, usando os padrões de desdobramento dos picos, podemos determinar a estrutura do composto. Trata-se de propanoato de etila.



O quarteto embaixo em 4,1 ppm (prótons d) resulta do desdobramento pelos prótons vizinhos do carbono b, enquanto o outro quarteto em 2,4 ppm (prótons c) resulta do desdobramento spin-spin provocado pelos prótons do carbono a. Assim, a RMN de prótons é consistente com a estrutura final.

O espectro UV não é interessante, mas apoia a identificação da estrutura. Ésteres simples têm transições $n \rightarrow \pi^*$ fracas (205 nm) próximas ao limite do solvente. Retornando ao espectro de massa, o pico forte em 57 unidades de massa resulta de uma segmentação α de um grupo alcoxi para produzir o íon acílio ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}^+=\text{O}$), que tem massa 57.

Referências:

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning Brasil. (Cap. Problemas de Estrutura Combinados)

Membros da Banca:

ASSINADO DIGITALMENTE

Avaliador 1 (Karine Priscila Naidek)

ASSINADO DIGITALMENTE

Avaliador 2 (Damianni Sebrão)

ASSINADO DIGITALMENTE

Avaliador 3 (Patrícia Bulegon Brondani)

ASSINADO DIGITALMENTE

Suplente (Márcia Margarete Meier)



Assinaturas do documento



Código para verificação: **F14K64FN**

Este documento foi assinado digitalmente pelos seguintes signatários nas datas indicadas:

- ✓ **PATRICIA BULEGON BRONDANI** (CPF: 822.XXX.500-XX) em 10/07/2023 às 12:13:34
Emitido por: "AC Final do Governo Federal do Brasil v1", emitido em 05/07/2023 - 16:37:11 e válido até 04/07/2024 - 16:37:11.
(Assinatura Gov.br)

- ✓ **KARINE PRISCILA NAIDEK** (CPF: 061.XXX.889-XX) em 10/07/2023 às 12:53:47
Emitido por: "SGP-e", emitido em 19/03/2019 - 18:21:51 e válido até 19/03/2119 - 18:21:51.
(Assinatura do sistema)

- ✓ **DAMIANNI SEBRAO** (CPF: 817.XXX.959-XX) em 10/07/2023 às 12:55:44
Emitido por: "SGP-e", emitido em 30/03/2018 - 12:44:17 e válido até 30/03/2118 - 12:44:17.
(Assinatura do sistema)

- ✓ **MARCIA MARGARETE MEIER** (CPF: 821.XXX.219-XX) em 10/07/2023 às 13:59:20
Emitido por: "SGP-e", emitido em 30/03/2018 - 12:41:29 e válido até 30/03/2118 - 12:41:29.
(Assinatura do sistema)

Para verificar a autenticidade desta cópia, acesse o link <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo/conferencia-documento/VURFU0NfMTlwMjJfMDAwMjgyOTBfMjgzMTRfMjAyM19GMTRLNjRGTg==> ou o site <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo> e informe o processo **UDESC 00028290/2023** e o código **F14K64FN** ou aponte a câmera para o QR Code presente nesta página para realizar a conferência.