

CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DO OESTE
PROCESSO SELETIVO Nº 03/2020
ESPELHO DA PROVA ESCRITA

ÁREA DE CONHECIMENTO Química/Engenharia Química

QUESTÃO 1:

Baseado no tópico de Substituição Nucleofílica, discorra sobre as características das reações S_N1 e S_N2 , incluindo para cada uma delas os efeitos do Substrato, do Nucleófilo, do Grupo Abandonador e do Solvente.

Reação S_N1

Efeito do Substrato: Os melhores substratos produzem carbocátions mais estáveis. Como resultado, as reações S_N1 funcionam melhor para haletos terciários, alílicos e benzílicos.

Efeito do Grupo Abandonador: Bons grupos abandonadores aumentam a velocidade de reação, pois diminuem o nível de energia do estado de transição que leva à formação do carbocátion.

Efeito do Nucleófilo: O nucleófilo não deve ser básico para evitar a competição com a reação de eliminação de HX. Afora isso, não afeta a velocidade da reação. Nucleófilos neutros funcionam bem.

Efeito do Solvente: Os solventes polares estabilizam o carbocátion intermediário pela solvatação e assim aumentam a velocidade de reação.

Reação S_N2

Efeito do Substrato: O impedimento estérico eleva a energia do estado de transição S_N2 , aumentando ΔG^\ddagger e diminuindo a velocidade da reação. Como resultado, as reações S_N2 são melhores em substratos metílicos e primários. Os substratos secundários reagem lentamente, e os substratos terciários não reagem através de um mecanismo S_N2 .

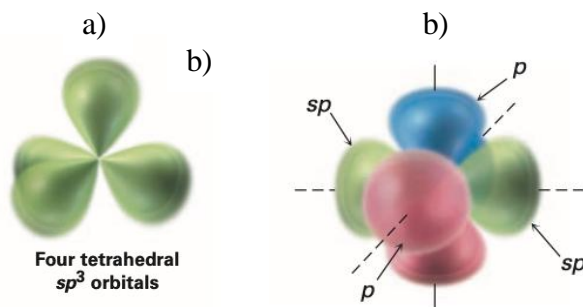
Efeito do Nucleófilo: Os nucleófilos básicos com carga negativa são menos estáveis e o estado fundamental tem maior energia que os neutros, o que diminui o valor de ΔG^\ddagger e aumenta a velocidade de reação S_N2 .

Efeito do Grupo Abandonador: Os melhores grupos abandonadores (os ânions mais estáveis) diminuem a energia do estado de transição e conseqüentemente ΔG^\ddagger e, portanto, aumentam a velocidade da reação S_N2 .

Efeito do Solvente: Os solventes próticos solvatam o nucleófilo, diminuindo a energia do estado fundamental e conseqüentemente elevam o valor de ΔG^\ddagger , o que diminui a velocidade da reação S_N2 . Os solventes polares apróticos solvatam os cátions, mas não os ânions nucleofílicos, aumentando a energia do estado fundamental dos nucleófilos, o que leva a uma diminuição no valor de ΔG^\ddagger e a um aumento na velocidade da reação.

QUESTÃO 2:

O carbono forma um número incontável de compostos cujos átomos ligam-se covalentemente a quatro outros átomos. As ligações químicas formadas podem ser descritas de acordo com os modelos da teoria da ligação de valência e do orbital molecular. Descreva como ocorre a formação das ligações e a geometria molecular do metano (a) e acetileno (b) com base nos modelos citados.



(Fonte: McMurry, John. Organic Chemistry. 9. ed. 2016)

Metano: camada de valência carbono $2s^2 2p^2$, quando um orbital s hibridiza com 3 orbitais p forma quatro orbitais equivalentes sp^3 híbridos não simétrico em relação ao núcleo, com lóbulos maiores direcionados para os vértices (sinais opostos na função de onda). Sobreposição 1s com sp^3 , forma tetraédrica pela repulsão.

Acetileno: forma um híbrido sp pelo orbital s e p, formação de uma ligação σ sp – sp forte, duas π (pz e py). Estrutura linear.

Pela teoria do orbital molecular: antiligante de baixa energia, ligante de alta energia.

QUESTÃO 3:

a) Discorra sobre os fundamentos e aplicações dos métodos volumétricos de análise.

- Análise volumétrica, método clássico de análise baseado na medida de um volume de um reagente com concentração conhecida, após a reação com um analito.
- Cálculos estequiométricos são usados para a determinação da concentração do analito.
- Os cálculos envolvem a reação química entre reagente e analito (titulante e titulado), sua estequiometria e equações de cálculos de concentrações.
- Procedimentos volumétricos: ácido base, de precipitação, complexação, oxido redução.
- Teoria de indicadores de titulação ácido base. Indicadores de titulação para volumetria de precipitação, complexação e oxido redução.
- Estratégia de análise envolvida em cada método.
- Ácido base: determinação da ácido, alcalinidade, pH e concentrações de soluções.

Precipitação: Determinação de haletos com métodos diretos e indiretos. Complexação: Determinação de metais por métodos diretos e indiretos. Oxido redução: Determinação de espécies eletroativas.

b) Explique os procedimentos, cálculos e diferenças envolvidas na construção de curvas de titulação com respeito aos métodos volumétricos de análise.

Curvas de titulação: Importantes para monitorar uma reação de titulação, para estimar o

ponto de equivalência, para determinar o ponto final, para prever o comportamento de reações. Cálculos antes do ponto de equivalência pelo excesso de analito (titulado), após o ponto de equivalência pelo excesso de reagente (titulante). Ácido base forte: antes do ponto de equivalência pelo excesso do analito, após, pelo excesso de reagente. No ponto de equivalência pela constante de ionização da água. Ácido fraco (forte) com base forte (fraca): antes do ponto de equivalência cálculos de solução tampão. No ponto de equivalência, utilizando as constantes de hidrólise. Após o ponto de equivalência, vai depender da força do ácido ou base. pH do ponto de equivalência depende da força do ácido ou base. Precipitação: para análise de Ag^+ e Cl^- , cálculos de pAg e pCl . Efeito de pH, solubilidade do precipitado, K_{ps} , concentração do reagente. Complexação: para determinação de metais. Efeitos de estequiometria da reação e da constante de formação. Método importante: titulação de metais com EDTA. Efeitos de pH. Óxido redução: Curvas de titulação envolvendo o potencial versus volume reagente. Cálculos usando a equação de Nernst.

Membros da Banca:

Avaliador 1

Dr. Alex Molina Manfredi

Avaliador 2

Dra. Mônica Bagnara

Presidente da Banca

Dr. Alexandre Tadeu Paulino