



**Processo de Seleção e Admissão aos  
Cursos de Mestrado e de Doutorado  
para o Semestre 2017-1  
Edital n° 002/PPGQ/2016**

**EXAME DE SELEÇÃO PARA O MESTRADO**

**CADERNO DE PERGUNTAS**

***Provas de Química Inorgânica e de Química Orgânica***

**Instruções:**

- 1) **Não escreva seu nome em nenhuma folha dos cadernos de questões e de respostas.** O candidato deverá inserir somente o **número de inscrição** nas folhas do caderno de questões (no quadro específico no canto superior direito) e de respostas (*etapa cega*). Não poderá haver qualquer outra identificação do candidato, sob pena de sua desclassificação.
- 2) O candidato deverá devolver os cadernos de questões e de respostas ao término da prova.
- 3) Cada questão deve ser respondida no espaço destinado no caderno de respostas. Não serão corrigidas as questões do caderno de perguntas.
- 4) O candidato poderá utilizar **somente** caneta azul ou preta para responder as questões.
- 5) Não é permitida a remoção de qualquer folha do caderno de questões. Somente a última folha do caderno de respostas pode ser removida ao final da prova.
- 6) Não é permitido o empréstimo de materiais a outros candidatos.
- 7) Não é permitida a comunicação entre candidatos durante a prova.



# CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS

18 0																																				
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		
IA		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIB		VIII B		IIB		IIIA		IIIA		
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	
55	Cs	56	Ba	57-71	Série dos Lantanídeos	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	
87	Fr	88	Ra	89-103	Série dos Actínidos	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	192	195	197	201	204	207	209	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	(222)

Elementos de transição

Série dos Lantanídeos

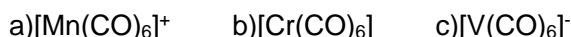
57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
139	(227)	140	(231)	141	(237)	142	(242)	143	(243)	144	(247)	145	(251)	146	(254)	147	(259)	148	(262)	149	(266)	150	(271)	151	(275)	152	(281)	153	(286)	154	(291)	155	(296)	156	(301)	157	(306)	158	(311)	159	(316)	160	(321)	161	(326)	162	(331)	163	(336)	164	(341)	165	(346)	166	(351)	167	(356)	168	(361)	169	(366)	170	(371)	171	(376)	172	(381)	173	(386)	174	(391)	175	(396)	176	(401)	177	(406)	178	(411)	179	(416)	180	(421)	181	(426)	182	(431)	183	(436)	184	(441)	185	(446)	186	(451)	187	(456)	188	(461)	189	(466)	190	(471)	191	(476)	192	(481)	193	(486)	194	(491)	195	(496)	196	(501)	197	(506)	198	(511)	199	(516)	200	(521)	201	(526)	202	(531)	203	(536)	204	(541)	205	(546)	206	(551)	207	(556)	208	(561)	209	(566)	210	(571)	211	(576)	212	(581)	213	(586)	214	(591)	215	(596)	216	(601)	217	(606)	218	(611)	219	(616)	220	(621)	221	(626)	222	(631)	223	(636)	224	(641)	225	(646)	226	(651)	227	(656)	228	(661)	229	(666)	230	(671)	231	(676)	232	(681)	233	(686)	234	(691)	235	(696)	236	(701)	237	(706)	238	(711)	239	(716)	240	(721)	241	(726)	242	(731)	243	(736)	244	(741)	245	(746)	246	(751)	247	(756)	248	(761)	249	(766)	250	(771)	251	(776)	252	(781)	253	(786)	254	(791)	255	(796)	256	(801)	257	(806)	258	(811)	259	(816)	260	(821)	261	(826)	262	(831)	263	(836)	264	(841)	265	(846)	266	(851)	267	(856)	268	(861)	269	(866)	270	(871)	271	(876)	272	(881)	273	(886)	274	(891)	275	(896)	276	(901)	277	(906)	278	(911)	279	(916)	280	(921)	281	(926)	282	(931)	283	(936)	284	(941)	285	(946)	286	(951)	287	(956)	288	(961)	289	(966)	290	(971)	291	(976)	292	(981)	293	(986)	294	(991)	295	(996)	296	(1001)	297	(1006)	298	(1011)	299	(1016)	300	(1021)	301	(1026)	302	(1031)	303	(1036)	304	(1041)	305	(1046)	306	(1051)	307	(1056)	308	(1061)	309	(1066)	310	(1071)	311	(1076)	312	(1081)	313	(1086)	314	(1091)	315	(1096)	316	(1101)	317	(1106)	318	(1111)	319	(1116)	320	(1121)	321	(1126)	322	(1131)	323	(1136)	324	(1141)	325	(1146)	326	(1151)	327	(1156)	328	(1161)	329	(1166)	330	(1171)	331	(1176)	332	(1181)	333	(1186)	334	(1191)	335	(1196)	336	(1201)	337	(1206)	338	(1211)	339	(1216)	340	(1221)	341	(1226)	342	(1231)	343	(1236)	344	(1241)	345	(1246)	346	(1251)	347	(1256)	348	(1261)	349	(1266)	350	(1271)	351	(1276)	352	(1281)	353	(1286)	354	(1291)	355	(1296)	356	(1301)	357	(1306)	358	(1311)	359	(1316)	360	(1321)	361	(1326)	362	(1331)	363	(1336)	364	(1341)	365	(1346)	366	(1351)	367	(1356)	368	(1361)	369	(1366)	370	(1371)	371	(1376)	372	(1381)	373	(1386)	374	(1391)	375	(1396)	376	(1401)	377	(1406)	378	(1411)	379	(1416)	380	(1421)	381	(1426)	382	(1431)	383	(1436)	384	(1441)	385	(1446)	386	(1451)	387	(1456)	388	(1461)	389	(1466)	390	(1471)	391	(1476)	392	(1481)	393	(1486)	394	(1491)	395	(1496)	396	(1501)	397	(1506)	398	(1511)	399	(1516)	400	(1521)	401	(1526)	402	(1531)	403	(1536)	404	(1541)	405	(1546)	406	(1551)	407	(1556)	408	(1561)	409	(1566)	410	(1571)	411	(1576)	412	(1581)	413	(1586)	414	(1591)	415	(1596)	416	(1601)	417	(1606)	418	(1611)	419	(1616)	420	(1621)	421	(1626)	422	(1631)	423	(1636)	424	(1641)	425	(1646)	426	(1651)	427	(1656)	428	(1661)	429	(1666)	430	(1671)	431	(1676)	432	(1681)	433	(1686)	434	(1691)	435	(1696)	436	(1701)	437	(1706)	438	(1711)	439	(1716)	440	(1721)	441	(1726)	442	(1731)	443	(1736)	444	(1741)	445	(1746)	446	(1751)	447	(1756)	448	(1761)	449	(1766)	450	(1771)	451	(1776)	452	(1781)	453	(1786)	454	(1791)	455	(1796)	456	(1801)	457	(1806)	458	(1811)	459	(1816)	460	(1821)	461	(1826)	462	(1831)	463	(1836)	464	(1841)	465	(1846)	466	(1851)	467	(1856)	468	(1861)	469	(1866)	470	(1871)	471	(1876)	472	(1881)	473	(1886)	474	(1891)	475	(1896)	476	(1901)	477	(1906)	478	(1911)	479	(1916)	480	(1921)	481	(1926)	482	(1931)	483	(1936)	484	(1941)	485	(1946)	486	(1951)	487	(1956)	488	(1961)	489	(1966)	490	(1971)	491	(1976)	492	(1981)	493	(1986)	494	(1991)	495	(1996)	496	(2001)	497	(2006)	498	(2011)	499	(2016)	500	(2021)	501	(2026)	502	(2031)	503	(2036)	504	(2041)	505	(2046)	506	(2051)	507	(2056)	508	(2061)	509	(2066)	510	(2071)	511	(2076)	512	(2081)	513	(2086)	514	(2091)	515	(2096)	516	(2101)	517	(2106)	518	(2111)	519	(2116)	520	(2121)	521	(2126)	522	(2131)	523	(2136)	524	(2141)	525	(2146)	526	(2151)	527	(2156)	528	(2161)	529	(2166)	530	(2171)	531	(2176)	532	(2181)	533	(2186)	534	(2191)	535	(2196)	536	(2201)	537	(2206)	538	(2211)	539	(2216)	540	(2221)	541	(2226)	542	(2231)	543	(2236)	544	(2241)	545	(2246)	546	(2251)	547	(2256)	548	(2261)	549	(2266)	550	(2271)	551	(2276)	552	(2281)	553	(2286)	554	(2291)	555	(2296)	556	(2301)	557	(2306)	558	(2311)	559	(2316)	560	(2321)	561	(2326)	562	(2331)	563	(2336)	564	(2341)	565	(2346)	566	(2351)	567	(2356)	568	(2361)	569	(2366)	570	(2371)	571	(2376)	572	(2381)	573	(2386)	574	(2391)	575	(2396)	576	(2401)	577	(2406)	578	(2411)	579	(2416)	580	(2421)	581	(2426)	582	(2431)	583	(2436)	584	(2441)	585	(2446)	586	(2451)	587	(2456)	588	(2461)	589	(2466)	590	(2471)	591	(2476)	592	(2481)	593	(2486)	594	(2491)	595	(2496)	596	(2501)	597	(2506)	598	(2511)	599	(2516)	600	(2521)	601	(2526)	602	(2531)	603	(2536)	604	(2541)	605	(2546)	606	(2551)	607	(2556)	608	(2561)	609	(2566)	610	(2571)	611	(2576)	612	(2581)	613	(2586)	614	(2591)	615	(2596)	616	(2601)	617	(2606)	618	(2611)	619	(2616)	620	(2621)	621	(2626)	622	(2631)	623	(2636)	624	(2641)	625	(2646)	626	(2651)	627	(2656)	628	(2661)	629	(2666)	630	(2671)	631	(2676)	632	(2681)	633	(2686)	634	(2691)	635	(2696)	636	(2701)	637	(2706)	638	(2711)	639	(2716)	640	(2721)	641	(2726)	642	(2731)	643	(2736)	644	(2741)	645	(2746)	646	(2751)	647	(2756)	648	(2761)	649	(2766)	650	(2771)	651	(2776)	652	(2781)	653	(2786)	654	(2791)	655	(2796)	656	(2801)	657	(2806)	658	(2811)	659	(2816)	660	(2821)	661	(2826)	662	(2831)	663	(2836)	664	(2841)	665	(2846)	666	(2851)	667	(2856)	668	(2861)	669	(2866)	670	(2871)	671	(2876)	672	(2881)	673	(2886)	674	(2891)	675	(2896)	676	(2901)	677	(2906)	678	(2911)	679	(2916)	680	(2921)	681	(2926)	682	(2931)	683	(2936)	684	(2941)	685	(2946)	686	(2951)	687	(2956)	688	(2961)	689	(2966)	690	(2971)	691	(2976)	692	(2981)	693	(2986)	694	(2991)	695	(2996)	696	(3001)	697	(3006)	698	(3011)	699	(3016)	700	(3021)	701	(3026)	702	(3031)	703	(3036)	704	(3041)	705	(3046)	706	(3051)	707	(3056)	708	(3061)	709	(3066)	710	(3071)	711	(3076)	712	(3081)	713	(3086)	714	(3091)	715	(3096)	716	(3101)	717	(3106)	718	(3111)	719	(3116)	720	(3121)	721	(3126)	722	(3131)	723	(3136)	724	(3141)	725	(3146)	726	(3151)	727	(3156)	728	(3161)	729	(3166)	730	(3171)	731	(3176)	732	(3181)	733	(3186)	734	(3191)	735	(3196)	736	(3201)	737	(3206)	738	(3211)	739	(3216)	740	(3221)



### Química Inorgânica – Proposições Múltiplas

#### Questão 01.

O estudo espectroscópico na região do infravermelho mostrou que o número de onda do estiramento da ligação C-O do monóxido de carbono livre é  $2143\text{ cm}^{-1}$ , resultante da ordem de ligação igual a três. Quando coordenado a centros metálicos, o número de onda de estiramento da ligação C-O do monóxido de carbono sofre um deslocamento em função da eficiência do sinergismo da ligação metal-C. Assim, considerando as seguintes espécies:



assinale a(s) alternativa(s) na qual(is) os números de onda da ligação C-O está(ão) na ordem correta:

- (01)  $a > b$
- (02)  $b > c$
- (04)  $c > a$
- (08)  $a > c$
- (16)  $c > b$
- (32)  $a = c < b$

#### Questão 02.

Sobre os mecanismos de reação dos complexos de metais do bloco d, assinale o que for correto:

- (01) Somente no mecanismo dissociativo uma espécie intermediária é gerada.
- (02) A etapa determinante da reação em um mecanismo dissociativo é altamente dependente da identidade do substituinte.
- (04) Os efeitos estéricos ao redor do metal normalmente inibem as reações associativas.
- (08) Um ligante com forte doação  $\sigma$  ou ligante  $\pi$  receptor apresentará um efeito *trans* pouco importante e não alterará a velocidade da reação em complexos quadrado-planares.
- (16) Em complexos quadrado-planares, o mecanismo predominante é o associativo, sendo a entrada do grupo substituinte a etapa lenta da reação.

#### Questão 03.

Para cada par de complexos a seguir, assinale a(s) alternativa(s) na(s) qual(is) a relação entre as energias de estabilização do campo cristalino está correta:

- (01)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (02)  $[\text{CrCl}_4]^{2-} > [\text{CrCl}_6]^{3-}$
- (04)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- (08)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (16)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4] < [\text{NiCl}_4]^{2-}$

#### Questão 04.

Considerando o composto  $\text{HCl}$  nas CNTP, é correto afirmar:

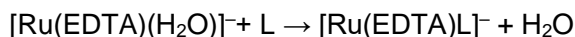
- (01) É um gás incolor.
- (02) É um líquido amarelo esverdeado.
- (04) É muito solúvel em água e considera-se sofrer dissociação completa neste solvente.
- (08) É praticamente insolúvel em benzeno.
- (16) É solúvel em benzeno mas sua dissociação em íons neste solvente é desprezível.
- (32) Pode ser obtido industrialmente por queima em maçaricos alimentados por  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .



### Química Inorgânica - Discursivas

#### Questão 05.

A molécula de água no complexo  $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  pode ser substituída por diversos ligantes, conforme mostrado na equação química abaixo. Em todos os casos, o íon central mantém seu estado de oxidação e o nitrogênio é o átomo doador do ligante L:



As constantes de velocidade para diversos ligantes são fornecidas na tabela abaixo:

Ligante, L	$k$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Piridina	6300
Tiocianato	270
Acetonitrila	30

(40%) (a) Um possível mecanismo para esta reação de substituição é aquela no qual a água se dissocia do Ru(III) na etapa lenta da reação e então o ligante L se coordena ao metal em uma etapa rápida. Um segundo mecanismo possível é aquele no qual o ligante L se aproxima do complexo, originando uma nova ligação que resulta no deslocamento da molécula de água, tudo em uma etapa concertada. Qual dos dois mecanismos é o mais consistente com os dados fornecidos? Explique.

(30%) (b) O que os dados experimentais sugerem sobre a habilidade doadora dos átomos de nitrogênio dos três ligantes?

(30%) (c) Quantos elétrons desemparelhados há em cada complexo de Ru(III)?

#### Rascunho:

- Como a constante de velocidade é dependente do ligante de entrada, descarta-se a possibilidade do mecanismo ser dissociativo, com a entrada do ligante ocorrendo na etapa rápida. O segundo mecanismo é o mais provável, de acordo com os dados.
- A acetonitrila é um ligante  $\sigma$  doador e também o  $\text{SCN}^-$ . Já a piridina é um ligante  $\sigma$  doador e  $\pi$  aceptor. Assim, por influência *trans*, labiliza a ligação com o oxigênio da água, aumentando a  $k$  cinética.
- O estado de oxidação do rutênio é (III) e como o Ru é da segunda série de transição, independente do ligante, o metal será  $d^5$  spin baixo. Assim, haverá um elétron desemparelhado, deixando o Ru(III) paramagnético, com 1 elétron desemparelhado.



### Questão 06.

Um composto mononuclear de manganês foi produzido adicionando-se a 10 mL de água, brometo de potássio, oxalato de sódio e brometo de manganês(II). O resultado da análise elementar do composto isolado foi: 10,0% manganês, 28,6% potássio, 8,80% carbono e 29,2% bromo. O percentual restante é de oxigênio. A solução aquosa desse composto possui condutividade similar à de uma solução equimolar de  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

(40%) (a) Escreva a fórmula do composto (mostre os cálculos).

(30%) (b) Desenhe sua estrutura.

(30%) (c) Este composto possui isômero? Se sim, desenhe as estruturas dos mesmos.

#### Rascunho:

a) Para 100g do complexo

$$Mn = 10/55 = 0,1818$$

$$K = 28,6/39 = 0,7333$$

$$C = 8,8/12 = 0,7333$$

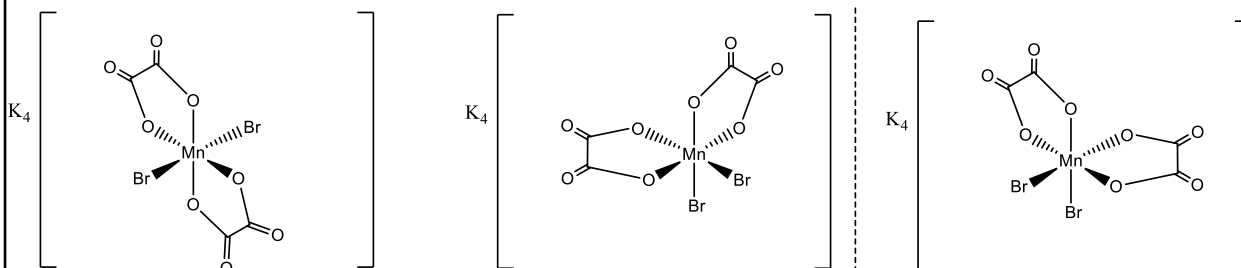
$$Br = 29,2/80 = 0,365$$

$$O = 23,4/16 = 1,4625$$

Dividindo por 0,1818, a fórmula do composto é  $K_4[MnBr_2(C_2O_4)_2]$

b) O candidato poderia desenhar aqui como resposta qualquer um dos três isômeros, *cis* (qualquer um dos dois enantiômeros) ou *trans*.

c) Sim, possui. Os três isômeros são apresentados abaixo (*cis*) – dois enantiômeros e o *trans*.



trans-dibromobisoxalatomanganato(II)

cis



**Questão 07.**

O fósforo pertence ao grupo 15 da tabela periódica e forma compostos do tipo  $PCl_5$  com geometria bipirâmide trigonal. A espécie  $NF_5$  pode apresentar a mesma geometria molecular e ser uma espécie estável? Justifique sua resposta.

**Rascunho:**

Não. Como o nitrogênio está no segundo período da tabela periódica o número máximo de ligações que pode fazer é 4.



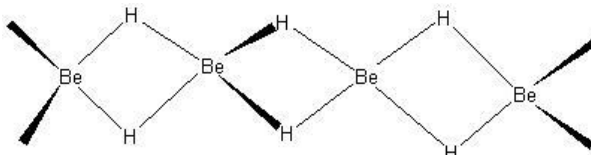
**Questão 08.**

(50%) (a) Explique por que o hidreto de berílio sofre reação de polimerização.

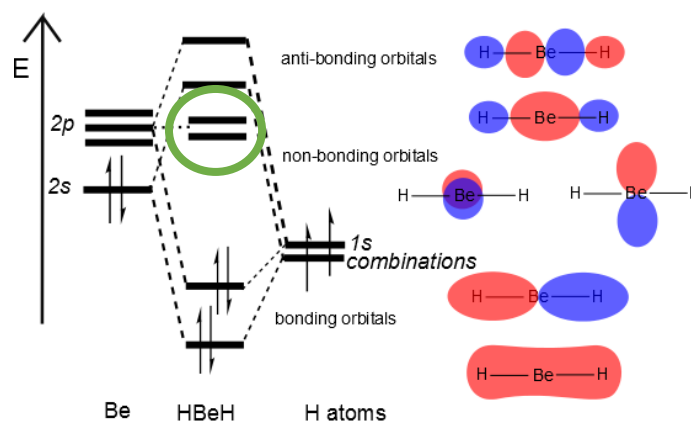
(50%) (b) Por que a primeira energia de ionização do boro (8,3 eV) é menor que a do berílio (9,32 eV)?

**Rascunho:**

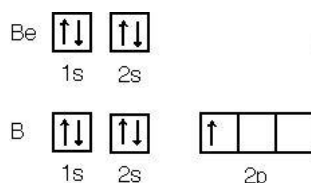
- a) O  $\text{BeH}_2$  monomérico é formado por duas ligações com dois elétrons cada, formando uma espécie com somente quatro elétrons (espécie bastante deficiente de elétrons). A polimerização ocorre para diminuir a deficiência eletrônica.



O candidato ainda poderia desenhar o diagrama de orbitais moleculares (abaixo) para mostrar que os orbitais  $\pi$  não ligantes são os responsáveis pela deficiência de elétrons e desta forma o  $\text{BeH}_2$  pode ser polimerizado.



- b) a 1ª energia de ionização do B (8,3 eV) é menor que a do Be (9,32 eV), apesar do boro possuir carga nuclear maior. Neste caso, temos que observar que no boro o elétron mais externo ocupa o orbital 2p (que tem maior energia) e está menos fortemente ligado do que o elétron do orbital 2s. Assim, o boro possui um valor menor de energia de ionização.

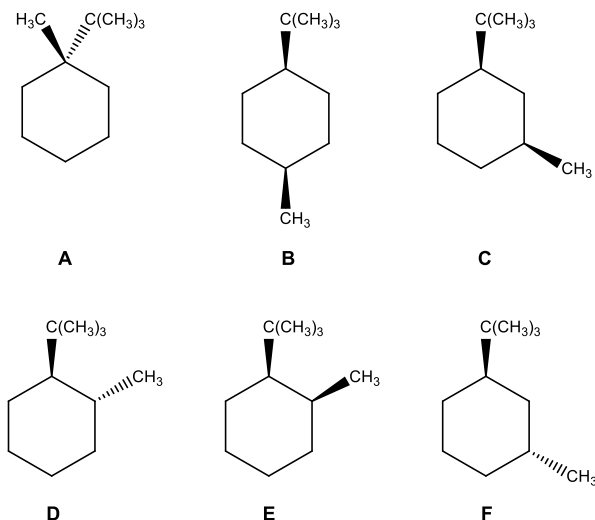




### Química Orgânica – Proposições Múltiplas

#### Questão 09.

Qual das seguintes moléculas possui maior estabilidade termodinâmica, considerando que o grupo metila deva estar na posição equatorial?



- (01) A  
(02) B  
(04) C  
(08) D  
(16) E  
(32) F

#### Questão 10.

A obtenção de álcoois a partir de alcenos pode ser conduzida por meio de diferentes rotas sintéticas. Com relação à obtenção de álcoois partindo do 3-metil-1-buteno é correto afirmar que:

- (01) Pelo método da hidratação de alcenos catalisada por ácido, o produto majoritário será o 2-metil-2-butanol.  
(02) Seguindo o processo de oximercuração-desmercuração, o álcool obtido será o 3-metil-2-butanol.  
(04) Pela rota da hidroboração-oxidação será obtido o 3-metil-1-butanol.  
(08) A oximercuração-desmercuração fornece o 3-metil-2-butanol em mistura racêmica.  
(16) As reações citadas acima podem ser monitoradas por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta.  
(32) Misturas de álcoois enantioméricos podem ter suas proporções relativas determinadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

#### Questão 11.

Assinale o que for correto sobre reações  $S_N2$ :

- (01) A velocidade da reação é independente da concentração de nucleófilo.  
(02) O nucleófilo ataca o átomo de carbono no lado oposto ao grupo de saída na molécula.  
(04) A reação prossegue com a formação da ligação com o nucleófilo e o rompimento da ligação com o grupo de saída ocorrendo simultaneamente.  
(08) A reação resulta na racemização parcial de um substrato opticamente ativo.  
(16) Solventes polares próticos favorecem a reação em comparação com um solvente polar aprótico.

#### Questão 12.

Em relação à identificação de aminas de fórmula molecular  $C_4H_{11}N$ , é correto afirmar que:

- (01) Existem três (3) aminas primárias com esta fórmula molecular.  
(02) De maneira geral, aminas primárias podem ser diferenciadas das aminas secundárias ou terciárias por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.  
(04) De maneira geral, aminas terciárias podem ser identificadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, pela presença de uma banda de média intensidade na região de  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ .  
(08) A dietilamina, por ser simétrica, não absorve radiação na região do infravermelho.  
(16) A 1-metilpropilamina e a 2-metilpropilamina podem ser diferenciadas tanto por espectroscopia vibracional na região do infravermelho quanto por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.  
(32) A isopropilmetilamina e a isobutilamina apresentam espectros de ressonância magnética nuclear de carbono idênticos.  
(64) A espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta não é eficaz na identificação de aminas.

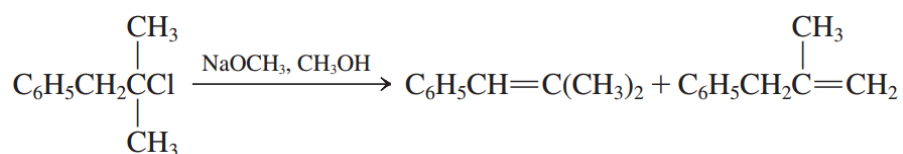




### Química Orgânica - Discursivas

#### Questão 13.

A seguinte reação de eliminação pode prosseguir através de dois mecanismos, E1 e E2.



(30%) (a) Qual é o mecanismo de eliminação predominante quando a concentração de NaOCH<sub>3</sub> for igual a 0,5 mol L<sup>-1</sup>? Mostre os cálculos.

(30%) (b) Qual é o mecanismo de eliminação predominante quando a concentração de NaOCH<sub>3</sub> for igual a 2,0 mol L<sup>-1</sup>? Mostre os cálculos.

(40%) (c) Com qual concentração de base, o material de partida reage 50% por E1 e 50% por E2? Mostre os cálculos.

Dados:

Constante de velocidade E1:  $k_{E1} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Constante de velocidade E2:  $k_{E2} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Concentração do haleto de alquila = 0,020 mol L<sup>-1</sup>

#### Rascunho:

a)

$$E1: v_{E1} = k_{E1} [\text{haleto}] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1} = 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E2: v_{E2} = k_{E2} [\text{haleto}] [\text{NaOCH}_3] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1} \times 0,5 \text{ mol L}^{-1} = 1,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A velocidade E1 é maior, logo o mecanismo E1 predomina.

$$b) E1: v_{E1} = k_{E1} [\text{haleto}] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1} = 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E2: v_{E2} = k_{E2} [\text{haleto}] [\text{NaOCH}_3] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1} \times 2,0 \text{ mol L}^{-1} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A velocidade E2 agora é maior, logo o mecanismo E2 predomina.

c) Se o material de partida reage 50% por cada mecanismo, a velocidade é a mesma para ambos mecanismos:

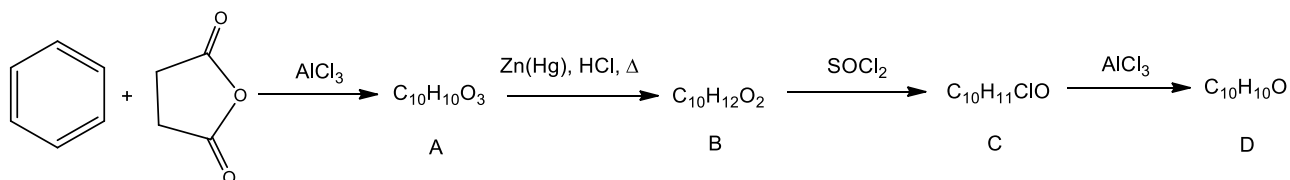
$$v_{E1} = v_{E2} \rightarrow k_{E1} [\text{haleto}] = k_{E2} [\text{haleto}] [\text{NaOCH}_3] \rightarrow [\text{NaOCH}_3] = k_{E1} [\text{haleto}] / k_{E2} [\text{haleto}]$$

$$[\text{NaOCH}_3] = 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1} / (1,9 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1}) = 0,74 \text{ mol L}^{-1}$$

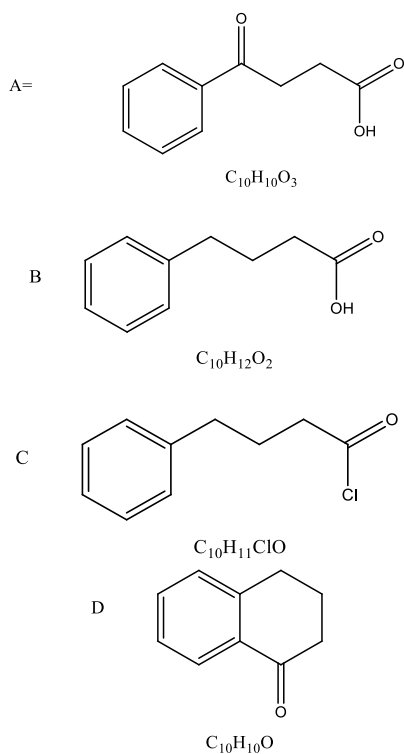


### Questão 14.

Acilações de Friedel-Crafts são melhor realizadas com haletos de acila, mas outros derivados do ácido carboxílico também podem ser utilizados, tais como anidridos carboxílicos e ésteres. Considere o seguinte esquema reacional e mostre o produto formado (A, B, C, D) em cada uma das etapas.



### Rascunho:





**Questão 15.**

A molécula de etanol pode ser o reagente de partida para a síntese de vários compostos orgânicos importantes. Partindo do etanol, indique os reagentes e condições de reação necessários para a obtenção de:

- (30%) (a) Formaldeído;  
(30%) (b) Acetato de etila;  
(40%) (c) Polietileno.

**Rascunho:**

a) Eliminação ( $\text{H}_2\text{SO}_4 / 180^\circ\text{C}$ ) seguida de ozonólise ( $\text{O}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2, -78^\circ\text{C}/\text{Zn}, \text{HOAc}$ )

b) Oxidação do etanol com  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{KMnO}_4$  a ácido acético, seguida de esterificação com outra porção de etanol em meio ácido.

Outra alternativa é reagir o ácido acético com cloreto de tionila para formar o cloreto de acetila que reagindo com etanol forma o éster desejado.

Há outras rotas possíveis, mas não tão usuais mas poderão ser consideradas como resposta.

c) Eliminação como em (a), seguida de polimerização (aquecimento do eteno a 1000 atm na presença de quantidade catalítica de um peróxido de diacila ou outro iniciador).



**Questão 16.**

Uma amostra de 2-metil-1-butanol apresentou uma rotação específica no polarímetro de +1,1510. Sabendo que a rotação específica do (S)-(-)-2-metil-1-butanol é de -5,7560, responda:

(50%) (a) Qual é a porcentagem de excesso enantiomérico da amostra? Mostre os cálculos.

(50%) (b) Qual enantiômero está em excesso (R ou S)? Justifique.

**Rascunho:**

a)  $EE = (+1,151 / -5,756) \times 100 = 20,0 \%$

b) O enantiômero em excesso é o R, pois a rotação da amostra é positiva enquanto do enantiômero S puro é negativa.