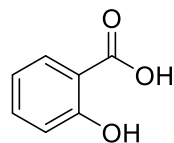
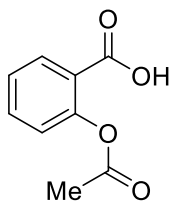


PROVA DE SELEÇÃO 2023-1 – QUÍMICA ORGÂNICA

Questão 01. Considerando as estruturas do ácido salicílico e do ácido acetilsalicílico, dadas abaixo, atribua a classificação correta para cada uma das afirmativas:



Ácido salicílico (AS)



Ácido acetilsalicílico(AAS)

(V) O ácido acetilsalicílico pode ser sintetizado a partir do ácido salicílico e do anidrido acético em meio ácido.

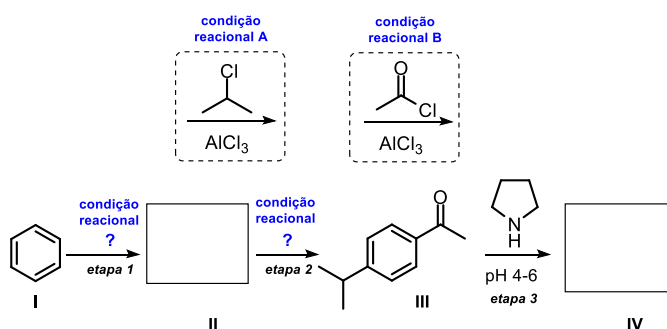
(V) A reação de acilação do ácido salicílico usando anidrido acético segue um mecanismo de adição nucleofílica seguida de substituição.

(F) O AAS é estável em solução aquosa pois não pode sofrer hidrólise, mesmo na presença de meio ácido.

(F) O AS possui dois valores de *pka*: 3,0 e 13,4 sendo o primeiro atribuído a função fenol e o segundo a função ácido carboxílico. A presença de uma ligação de H intramolecular (OH...O=C) é responsável por estes valores de *pka*.

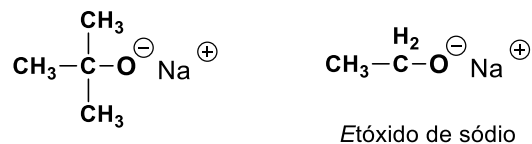
(F) Considerando a reatividade do AAS em uma reação de substituição eletrofílica aromática, o anel aromático estaria desativado devido a presença do grupo éster formado após a acetilação do fenol.

Questão 02. O **produto IV** pode ser preparado em três etapas, a partir do **benzeno I**, passando pelos **intermediários II** e **III**. Nesse contexto, a escolha correta das **condições reacionais A** ou **B**, para realizar as **etapas** e, é crucial para que o **produto IV** seja obtido com a **regiosseletividade** correta. Assim, com base em seus conhecimentos em química orgânica, responda os itens abaixo.



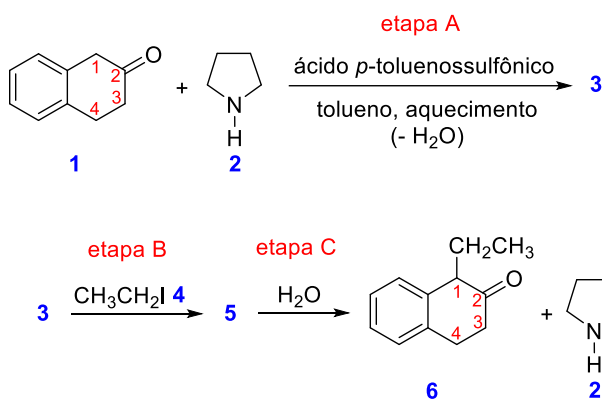
- Apresente a estrutura do **intermediário II**, bem como do **produto IV**.
- Considerando a **regiosseletividade** na obtenção do **produto IV**, as **etapas 1** e **2** devem, obrigatoriamente, ser realizadas sob qual condição reacional? Considere uma condição (A ou B) para cada uma das etapas, e justifique sua resposta.
- Descreva o mecanismo reacional envolvido em cada uma das **etapas 1, 2 e 3**.

Questão 03. Considerando que quando o 2-bromo-2,3-dimetilbutano reage com AS BASES: *tert*-butóxido de sódio ou etóxido de sódio, sob condições de eliminação de 2ª ordem (E2), dois alcenos (2,3-dimetil-but-1-eno e 2,3-dimetil-but-2-eno) são formados, pergunta-se:



- a) Qual das bases mostradas acima levaria PREFERENCIAMENTE à obtenção do 2,3-dimetil-but-1-eno em maior porcentagem? Explicar.
b) Qual das bases mostradas acima levaria PREFERENCIALMENTE à formação do 2,3-dimetil-but-2-eno em maior rendimento? Explicar.

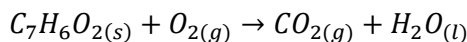
Questão 04. Dada as reações abaixo, identifique cada afirmativa como (V) Verdadeira ou (F) Falsa.



- (F) O reagente **1** apresenta, no carbono-1, hidrogênios menos ácidos (maior valor de pK_a) e mais facilmente removíveis por uma base forte, quando comparados aos hidrogênios ligados no carbono-3.
- (F) O composto **3** é uma imina, formada *via* catálise por ácido.
- (V) O composto **5** corresponde a um sal de imínio, que após reação de hidrólise (etapa C) gera o produto **6**.
- (F) A etapa B corresponde a alquilação da enamina **3** e o iodoetano **4** é o nucleófilo dessa reação.
- (F) As etapas A e B correspondem a uma reação de Condensação de Claisen e uma Alquilação de Friedel-Crafts, respectivamente.
- (V) Uma vantagem de usar um intermediário enamina para alquilar uma cetona é que apenas o produto monoalquilado é formado.

PROVA DE SELEÇÃO 2023-1 – FÍSICO-QUÍMICA

Questão 1. Considere a reação de combustão não balanceada do ácido benzoico:



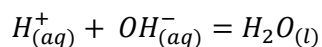
A partir das entalpias-padrão de formação dos compostos e da entalpia-padrão de vaporização da água (+ 44 kJ/mol), determine a entalpia-padrão de combustão de 183 g de ácido benzoico.

	$C_7H_6O_2(s)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
ΔH_f° (kJ/mol)	-385,1	0	-393,5	-241,8

O valor encontrado para a entalpia-padrão de combustão, em kJ, é aproximadamente:

- a) -2.962,8
- b) -3.139,4
- c) -3.226,8
- d) -4.444,2
- e) -4.840,2

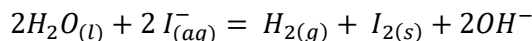
Questão 2. A entalpia de neutralização de um ácido forte com uma base forte foi determinada experimentalmente utilizando-se um frasco de Dewar, cuja capacidade calorífica é 7,109 cal /°C. Com uma pipeta volumétrica foi transferido 50 mL de NaOH 1,10 M para o frasco de Dewar e a temperatura de estabilização foi de 16,9 °C. A seguir o HCl 1,12 M na temperatura de 16,9 °C foi vertido para o frasco de Dewar e a temperatura após atingir o equilíbrio foi de 23,8 °C. A partir destes dados determine a entalpia de neutralização para a formação de 1 mol de água, em kJ/mol. Para os cálculos considere o calor específico das soluções de HCl e NaOH igual ao calor específico da água (1 cal/g.°C) e densidade das soluções igual a 1 g/mL. Dado: 1 cal = 4,18 J.



O valor determinado experimentalmente para a entalpia molar de neutralização, em kJ/mol, é aproximadamente:

- a) -48,7
- b) +48,7
- c) -56,2
- d) +56,2
- e) -73,9

Questão 3. Uma corrente constante (I) de 80 mA passa através de uma solução aquosa de iodeto de potássio, durante um certo tempo t , empregando-se uma célula eletrolítica com eletrodos de grafite. Para produzir essa corrente foi utilizada uma fonte de tensão externa ao sistema. Observa-se a redução da água no cátodo e a oxidação do íon iodeto no ânodo. A reação global é dada por:



Aplicando-se a Lei de Faraday (equação 1) determine a carga (Q) que deve ser aplicada ao sistema para produzir 2,54 g de $I_{2(s)}$. Dado: $F = 96.485 \text{ coulombs (C)}/\text{mol}$; $Q = It$

$$n_{\text{eletrons}} = \frac{i \cdot t}{F} \quad (1)$$

Tabela: Potenciais padrões de redução.

Semirreação	$\varepsilon_{red}^{\circ}$ (V)
$2H_2O_{(l)} + 2e^- = H_{2(g)} + 2OH^-$	-0,83
$I_{2(s)} + 2e^- = 2I_{(aq)}^-$	+0,54

Questão 4. (a) Partindo-se da equação que relaciona a energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio (K), equação 1, chegue na equação de Van't Hoff (equação 2):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad \rightarrow \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

Equação 1

Equação 2

(b) Explique a importância da equação de van't Hoff, para dependência de K em função da temperatura.

PROVA DE SELEÇÃO 2023-1 – QUÍMICA INORGÂNICA

Questão 1. Compostos de coordenação do mesmo centro metálico podem ter propriedades bastante distintas. Considerando esse contexto, avalie as seguintes asserções e a relação proposta entre elas.

- I. O íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é fracamente paramagnético, enquanto que o íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ é diamagnético.
- II. No íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$, o ferro tem estado de oxidação III, enquanto que no íon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ o ferro tem estado de oxidação II.

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta:

- a) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.
- b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.

- c) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.
- d) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.
- e) As asserções I e II são proposições falsas.

Questão 2. O alumínio pode ser “dissolvido” em soluções aquosas de caráter básico. Isso ocorre porque nessas condições, o alumínio desloca o hidrogênio da água e forma o complexo solúvel $[Al(OH)_4]^-$. Considerando que a reação entre 2,0313 mol de NaOH e 0,1383 mol de água com um excesso de alumínio produziu 0,09105 g de H_2 , qual é o rendimento percentual da reação?

- a) 91,05%
- b) 13,94%
- c) 65,32%
- d) 78,04%
- e) 56,23%

Questão 3. Todos os metais alcalinos reagem com a água. Uma reação típica é a do sódio com a água.

Pede-se:

- a) Escreva a equação química balanceada da reação do sódio metálico com a água.
- b) Indique a substância que atua como agente oxidante e a substância que atua como agente redutor.
- c) Quantos gramas de sódio são necessários para produzir 5,00 g de H_2 ?
- d) Por que a reação de metais alcalinos com a água é espontânea? Os metais alcalino-terrosos possuem comportamento semelhante ao entrar em contato com a água, porém são menos reativos. Justifique.

Questão 4. A amônia (NH_3) possui ponto de ebulição de $-33^\circ C$ e é uma base de Lewis bastante conhecida. Em contrapartida, o trifluoreto de nitrogênio (NF_3), possui um ponto de ebulição de $-129^\circ C$ e é considerado uma base de Lewis muito fraca. Com base nos seus conhecimentos, responda:

- a) Justifique o motivo da grande diferença de volatilidade entre NH_3 e NF_3 .
- b) Explique as origens da diferença de basicidade entre os dois compostos.

Questão 1. Sobre a Lei de Lambert-Beer descreva e explique:

a) (Peso 0,28) Quais as variáveis experimentais envolvidas na equação de Lambert-Beer? Explique.

b) (Peso 0,28) Explique as condições necessárias para a aplicação da Lei de Lambert-Beer.

c) (Peso 0,27) Calcule a absorbância e a transmitância de uma solução 0,00025 M de uma substância com absorvidade molar de 300 M/cm numa célula de 2 cm de caminho óptico. **(Apresentar o cálculo)**

Questão 2. Considere a titulação de 50,00 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹ (erlenmeyer) com o NaOH 0,1 mol L⁻¹. A seguir, avalie as afirmações abaixo e marque a alternativa correta.

I. O ponto de equivalência é obtido após adição de 25,00 mL de NaOH;

II. Antes do ponto de equivalência existe um excesso de base;

III. Após o ponto de equivalência o pH da solução é superior a 7,00;

IV. A determinação do ponto final não pode ser feita com método potenciométrico, pois uma base forte é utilizada como titulante e pode danificar o eletrodo de vidro;

V. No ponto de equivalência, a concentração dos íons hidrônio (H₃O⁺) é derivada diretamente da dissociação da água.

Marque a opção que contenha somente as alternativas verdadeiras:

- a) I, III e V
- b) I, II e III
- c) II, III e V
- d) II, IV e V
- e) III, IV e V

Questão 3. Com relação a técnica de cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID) descreva e explique:

a) (Peso 0,2075) Quais os principais componentes do sistema de separação cromatográfica? Explique a função de cada um deles.

b) (Peso 0,2075) Mecanismos de separação utilizados pelas fases estacionárias na GC. Explique

c) (Peso 0,2075) Vantagens da utilização da separação cromatográfica com temperatura programada quando comparada com a separação isotérmica (pelo menos 2)

d) (Peso 0,2075) Explicar como proceder a para a determinação de solventes residuais em fármacos. (Explicar a estratégia para o preparo de amostras, forma de calibração e tipo de coluna cromatografica a ser utilizada.

Questão 4. Com relação a técnica de voltametria considere as afirmações abaixo:

I) Na aparelhagem clássica de voltametria são utilizados um eletrodo de mercúrio, um eletrodo de referência de calomelano e um eletrodo auxiliar de platina. A corrente carreadora é diretamente proporcional a concentração do analito.

II) O oxigênio deve ser removido durante as determinações voltamétricas devido a produção de duas ondas polarográficas intensas.

III) O transporte do analito ao eletrodo durante a determinação voltamétrica depende da difusão, do transporte mecânico e da atração eletrostática. Na polarografia desejamos que a corrente limitante seja determinada somente pela difusão do analito.

IV) A utilização da polarografia de pulso normal ou diferencial diminui a sensibilidade em relação à polarografia de corrente direta, pois há uma diminuição da corrente faradaica.

V) A Voltametria de Redissolução Anódica ou análise por remoção é a técnica voltamétrica mais sensível e comumente utilizada para a detecção de metais tóxicos. Esta técnica possui duas etapas principais: i) pré-concentração: nesta etapa os metais são reduzido na superfície do eletrodo de mercúrio; ii) dissolução: o potencial aplicado faz com que os metais depositados na superfície do eletrodo oxidados para a solução.

Escolha a opção que contenha somente as alternativas verdadeiras:

- a) F, V, V, F, V.
- b) F, V, V, V, V.
- c) V, V, V, V, V.
- d) V, V, V, F, V.
- e) V, F, V, F, V.