



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2010



Modalidade B | 16 questões resolvidas passo a passo

Parte I — múltipla escolha | Parte II — analítico-expositivas

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2010

Gabarito rápido — Parte A

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	e	c	b	a	e	d	a	d	b

Convenções adotadas

Massas molares conforme a folha de dados do próprio exame (em g mol^{-1}): H=1; O=16; Mg=24,3; Al=26,9; P=31; S=32; Cl=35,5; Ca=40; Cr=51,9; Fe=55,8; Ba=137,3. Onde o exame omite um valor, adota-se C=12, N=14 e Si=28. Constante dos gases $R = 0,082057 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; constante de Faraday $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$.

Conferência com o material oficial

Parte A — as dez alternativas conferem com o gabarito impresso no próprio caderno do exame (*RESPOSTAS: 1-c; 2-e; 3-c; 4-b; 5-a; 6-e; 7-d; 8-a; 9-d; 10-b*).

Parte B — todos os resultados numéricos e todas as equações desta resolução foram confrontados com as *Respostas escolhidas* publicadas pelo Programa Nacional Olimpíadas de Química (caderno *Comentários — edição 2010*) e coincidem item a item: 11a, 11b (5,66 mg), 11d ($\approx 1 \text{ mm}^2$), 12a (+3), 12b, 12c (53,8 mg), 12d ($0,4995 \text{ mol L}^{-1}$), 13a, 13d, 14a ($\text{pH} = 2$), 14b ($\text{pH} \approx 1,7$), 14c, 14d, 15a, 15b, 15c, 15d, 16a e 16b.

Parte A

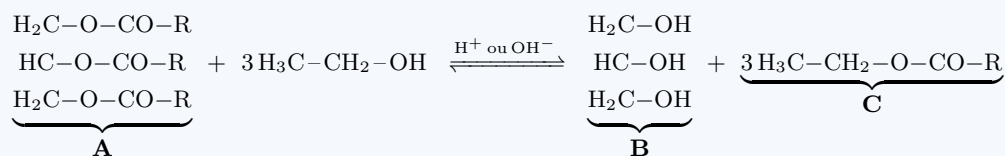
Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

No Brasil, o Congresso Nacional aprovou a lei nº 11.097, em 13/01/2005, que tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) até 2008 e a adição de 5% (B5) até 2013. O biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis (ciclo curto do carbono) que não contém compostos sulfurados (não contribui para a formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetanos (o correspondente a octanos na gasolina); e é biodegradável.

(Santos, A.P.B.; Pinto, A.C. *Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo*. QNEsc, v.31, n.1, p.58–62, 2009.)

O biodiesel pode ser obtido pela reação de óleos ou gorduras com metanol ou etanol, na presença de um catalisador. Nesse processo também se obtém o glicerol, empregado na fabricação de sabonetes e cosméticos. A reação, conhecida como **transesterificação**, envolve o equilíbrio representado abaixo, em que R é um grupo alquílico de cadeia longa (12 a 18 átomos de carbono):



Considere as afirmações acima e assinale a alternativa **CORRETA**.

- O biodiesel é uma mistura dos compostos **B** e **C**.
- O composto representado pela letra **A** é um ácido graxo.
- Para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do biodiesel, deve-se usar excesso de etanol.
- A transesterificação consiste em uma reação orgânica na qual um éster é transformado em um ácido carboxílico.
- As forças intermoleculares que podem ser estabelecidas entre moléculas do composto representado pela letra **B** são mais fracas do que aquelas existentes entre as moléculas de **C**.

Resolução comentada

Primeiro: identificar quem é quem. Antes de julgar qualquer alternativa é preciso ler o esquema com atenção, porque *todas* as cinco afirmações dependem de reconhecer corretamente **A**, **B** e **C**.

- A** tem três grupos $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ pendurados num esqueleto de três carbonos. É um **triéster do glicerol** — um **triacilglicerol** (triglicerídeo), que é exatamente do que é feito um óleo ou uma gordura.

- **B** tem três hidroxilas em três carbonos consecutivos: é o **glicerol** (propano-1,2,3-triol), o coproduto citado no enunciado.
- **C** é $R-CO-O-CH_2CH_3$, um **éster etílico de ácido graxo**. É esse o biodiesel.

A transesterificação, portanto, troca o álcool de um éster: sai o glicerol, entra o etanol. Éster entra, éster sai.

|(c) — Correta

A reação é escrita como um **equilíbrio**, e é isso que a banca quer que o candidato note. Pelo princípio de Le Chatelier, aumentar a concentração de um reagente desloca o sistema no sentido de consumi-lo, ou seja, para a direita — mais éster etílico **C**. Como o etanol é, de longe, o reagente mais barato e mais fácil de recuperar por destilação, é justamente ele que se usa em excesso na prática industrial (razões molares típicas de 6:1 a 9:1 de álcool para óleo, contra os 3:1 estequiométricos).

|(a) — Falsa

O biodiesel é **apenas C**, a mistura dos ésteres etílicos. O glicerol **B** não é combustível de motor a diesel: é o subproduto que se separa por decantação ao final do processo, e cuja destinação comercial é, aliás, um dos problemas econômicos da cadeia produtiva.

|(b) — Falsa

A é um *éster*, não um ácido. Um ácido graxo teria a função $-COOH$ livre. O que o enunciado desenha é a ligação $C-O-C$ característica de éster nos três braços.

|(d) — Falsa

Isso descreveria uma **hidrólise** de éster, não uma transesterificação. Na transesterificação o produto orgânico continua sendo um éster — apenas com outro grupo alcóxila. O nome já entrega: *trans*-esterificação, troca entre ésteres.

|(e) — Falsa

É o contrário. **B** (glicerol) tem **três** hidroxilas e faz ligações de hidrogênio fortes e numerosas — daí ser um líquido viscoso, de ponto de ebulição $290^\circ C$. **C** é um éster: não tem hidrogênio ligado a oxigênio, logo *não doa* ligação de hidrogênio, e interage essencialmente por forças de dispersão e dipolo-dipolo. As forças em **B** são as **mais fortes**, não as mais fracas.

Resposta

Alternativa (c) — excesso de etanol desloca o equilíbrio

Questão 2

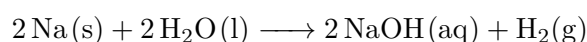
Quando um pequeno pedaço de sódio metálico é colocado na água ocorre _____. (I)
Com este processo forma-se _____. (II). A alternativa que preenche corretamente a frase é:

- a) (I) liberação de oxigênio e (II) hidróxido de sódio.

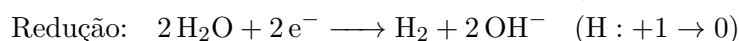
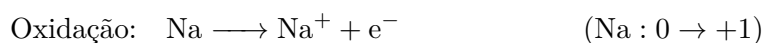
- b) (I) fusão do sódio e (II) óxido de sódio.
- c) (I) eletrólise e (II) hidreto de sódio.
- d) (I) hidrólise e (II) íons hidrônio.
- e) (I) liberação de hidrogênio e (II) hidróxido de sódio.

Resolução comentada

A reação. O sódio é um metal alcalino, com baixíssima energia de ionização (496 kJ mol^{-1}) e potencial de redução muito negativo ($E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus = -2,71 \text{ V}$). Ele reduz a água:



Semirreações — quem oxida e quem reduz:



Note que quem é reduzido é o **hidrogênio da água**, e não o oxigênio. Por isso o gás liberado é H_2 , e não O_2 .

Observação experimental. A reação é fortemente exotérmica ($\Delta H \approx -184 \text{ kJ}$ por mol de Na); o calor funde o sódio (que tem $T_f = 98^\circ\text{C}$) em uma esfera prateada que corre pela superfície, e frequentemente inflama o H_2 liberado. A solução final é alcalina — fica rosa com fenolftaleína.

Eliminando as demais:

- (a) o gás é H_2 , não O_2 . **Falsa.**
- (b) a fusão do sódio é *consequência* do calor liberado, não o processo químico; e o produto é o hidróxido, não o óxido. **Falsa.**
- (c) não há fonte externa de corrente — não é eletrólise; hidreto (NaH) só se forma com H_2 gasoso a alta temperatura. **Falsa.**
- (d) hidrólise é a reação de um íon com a água alterando o pH; aqui há oxirredução. E o meio fica *básico*, não rico em H_3O^+ . **Falsa.**

Resposta

Alternativa (e) — liberação de H_2 e formação de NaOH

Questão 3

Dentre os diversos cloretos, conhecem-se os tetracloretos de silício, de enxofre e de xenônio. Nas moléculas desses compostos, os átomos centrais apresentam, respectivamente, hibridação do tipo:

- a) sp^3 , sp^3 e sp^3
- b) sp^3 , sp^3 e sp^3d
- c) sp^3 , sp^3d e sp^3d^2
- d) sp^3d^2 , sp^3 e sp^3d
- e) sp^3d^2 , sp^3d e sp^3

Resolução comentada

Método. A hibridação do átomo central é fixada pelo número de **domínios eletrônicos** (ligações σ + pares isolados):

$$2 \Rightarrow sp \quad 3 \Rightarrow sp^2 \quad 4 \Rightarrow sp^3 \quad 5 \Rightarrow sp^3d \quad 6 \Rightarrow sp^3d^2$$

Como os três compostos são *tetracloreto*s, todos têm 4 ligações σ . O que muda é o número de **pares isolados** — e este depende de quantos elétrons de valência sobram no átomo central.

SiCl₄ — silício, grupo 14 ($4e^-$ de valência). Os 4 elétrons são todos usados nas 4 ligações Si–Cl:

$$DE = 4 \sigma + 0 \text{ par isolado} = 4 \Rightarrow \boxed{sp^3}$$

Geometria tetraédrica, molécula apolar.

SCl₄ — enxofre, grupo 16 ($6e^-$ de valência). Quatro elétrons vão para as ligações; sobram 2, formando 1 par isolado:

$$DE = 4 \sigma + 1 \text{ par isolado} = 5 \Rightarrow \boxed{sp^3d}$$

Geometria eletrônica de bipirâmide trigonal; geometria molecular de *gangorra* (*seesaw*), com o par isolado em posição equatorial.

XeCl₄ — xenônio, grupo 18 ($8e^-$ de valência). Quatro elétrons nas ligações; sobram 4, formando 2 pares isolados:

$$DE = 4 \sigma + 2 \text{ pares isolados} = 6 \Rightarrow \boxed{sp^3d^2}$$

Geometria eletrônica octaédrica; geometria molecular **quadrado planar**, com os dois pares isolados em posições axiais opostas (a 180° , que é a disposição de menor repulsão).

Regra prática

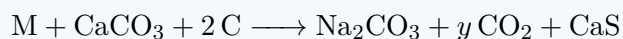
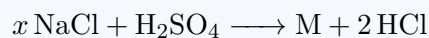
Descendo do grupo 14 para o 18 com o mesmo número de ligantes, cada dois elétrons de valência a mais viram um par isolado, e a hibridação sobe um degrau: $sp^3 \rightarrow sp^3d \rightarrow sp^3d^2$. Só elementos do 3º período em diante (com orbitais d acessíveis) admitem camada de valência expandida — por isso não existe OCl₄ nem NCl₅.

Resposta

$$\boxed{sp^3, sp^3d, sp^3d^2 \Rightarrow \text{Alternativa (c)}}$$

Questão 4

Em 1791, Nicolas Leblanc patenteou um método de produção de Na_2CO_3 que utilizava como matéria-prima o sal marinho (NaCl), por meio das reações:

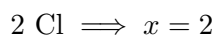


As equações ficarão corretas se x , M e y forem substituídos, respectivamente, por:

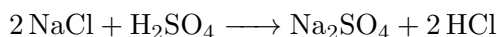
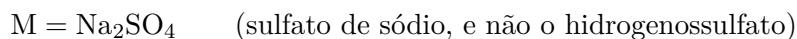
- a) 1, Na_2SO_4 e 1
- b) 2, Na_2SO_4 e 2
- c) 1, NaHSO_4 e 1
- d) 2, NaHSO_4 e 1
- e) 2, NaHSO_4 e 2

Resolução comentada

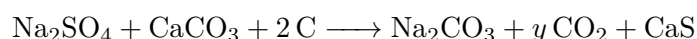
Passo 1 — Determinar x e M pela primeira equação. O lado direito traz **2** HCl , logo são necessários 2 átomos de cloro à esquerda:



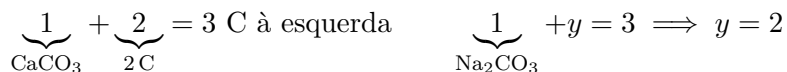
Com $x = 2$, entram também 2 Na . Os 2 hidrogênios do H_2SO_4 saem inteiramente no HCl , de modo que M não contém hidrogênio:



Passo 2 — Determinar y pela segunda equação.

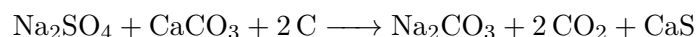


O balanço de **carbono** resolve de imediato:



Conferência completa (com $y = 2$):

	Reagentes	Produtos	
Na	2	2	✓
S	1	1	✓
Ca	1	1	✓
C	$1 + 2 = 3$	$1 + 2 = 3$	✓
O	$4 + 3 = 7$	$3 + 4 = 7$	✓



Contexto histórico e ambiental

O processo Leblanc foi a primeira síntese industrial em larga escala da história da química, mas era ambientalmente desastroso: liberava HCl gasoso na atmosfera e gerava montanhas de CaS (o “*galligu*”), que ao contato com a umidade desprendia H₂S. Foi ele que motivou a *Alkali Act* britânica de 1863, uma das primeiras leis ambientais do mundo. Acabou substituído pelo processo Solvay, mais limpo e barato.

Resposta

$$x = 2, \quad M = \text{Na}_2\text{SO}_4, \quad y = 2 \Rightarrow \text{Alternativa (b)}$$

Questão 5

Um reagente empregado na fluoretação da água é o ácido hexafluorossilícico (H₂SiF₆). Segundo norma do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de fluoreto em água para consumo humano é de 1,5 mg/L. Considerando que o ácido fluorossilícico é utilizado na forma de uma solução aquosa de H₂SiF₆ a 23 %, com densidade igual a 1,19 g/mL, e que todo o flúor presente é disponibilizado na forma de fluoreto, o volume máximo dessa solução que pode ser adicionado a cada m³ de água para consumo humano está entre:

- | | |
|---------------|---------------|
| a) 5 e 9 mL | d) 17 e 21 mL |
| b) 9 e 13 mL | e) 21 e 26 mL |
| c) 13 e 17 mL | |

Resolução comentada

Estratégia — trabalhar de trás para frente. Parte-se do limite legal de fluoreto e retrocede-se até o volume de solução comercial.

Passo 1 — Massa máxima de fluoreto em 1 m³.

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} \quad \Rightarrow \quad m(\text{F}^-) = 1,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1000 \text{ L} = 1500 \text{ mg} = 1,5 \text{ g}$$

Passo 2 — Fração de flúor no H₂SiF₆.

$$M(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 2(1) + 28 + 6(19) = 2 + 28 + 114 = 144 \text{ g mol}^{-1}$$

$$w(\text{F}) = \frac{6 \times 19}{144} = \frac{114}{144} = 0,7917 \quad (79,17 \% \text{ da massa do ácido é flúor})$$

Passo 3 — Massa de H₂SiF₆ puro necessária.

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6) = \frac{m(\text{F}^-)}{w(\text{F})} = \frac{1,5 \text{ g}}{0,7917} = 1,895 \text{ g}$$

Passo 4 — Massa da solução comercial a 23 %.

$$m_{\text{solução}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SiF}_6)}{0,23} = \frac{1,895 \text{ g}}{0,23} = 8,239 \text{ g}$$

Passo 5 — Converter massa em volume pela densidade.

$$V = \frac{m_{\text{solução}}}{\rho} = \frac{8,239 \text{ g}}{1,19 \text{ g mL}^{-1}} = 6,92 \text{ mL}$$

O valor 6,92 mL cai no intervalo de 5 a 9 mL.

Cadeia de conversões em um só cálculo

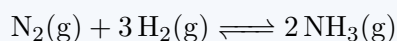
$$V = \frac{1,5 \text{ g F}^-}{1} \times \underbrace{\frac{144}{114}}_{\text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6} \times \underbrace{\frac{1}{0,23}}_{\text{puro} \rightarrow \text{solução}} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mL}}{1,19 \text{ g}}}_{\text{massa} \rightarrow \text{volume}} = 6,92 \text{ mL}$$

Resposta

$$V \approx 6,9 \text{ mL} \Rightarrow \text{Alternativa (a)} \text{ — entre 5 e 9 mL}$$

Questão 6

A amônia pode ser obtida através da reação



Se essa reação é realizada em um recipiente fechado, e em determinado instante constata-se a existência de um **mesmo número de mols** de cada um dos reagentes e do produto, pode-se afirmar que a razão inicial entre os números de mols de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ era de:

- a) 1:1 b) 2:3 c) 1:3 d) 3:1 e) 3:5

Resolução comentada

Montagem. Sejam a e b as quantidades iniciais de N_2 e H_2 , e seja x a quantidade de N_2 já consumida no instante considerado. Pela estequiometria 1:3:2, consomem-se $3x$ de H_2 e formam-se $2x$ de NH_3 .

mol	N_2	H_2	NH_3
Início	a	b	0
Variação	$-x$	$-3x$	$+2x$
Instante dado	$a - x$	$b - 3x$	$2x$

Passo 1 — Impor a condição do enunciado. As três quantidades são iguais; chame esse

valor comum de n :

$$a - x = n, \quad b - 3x = n, \quad 2x = n$$

Passo 2 — Extrair x e voltar às quantidades iniciais. Da terceira igualdade, $x = \frac{n}{2}$. Substituindo:

$$a = n + x = n + \frac{n}{2} = \frac{3n}{2}$$

$$b = n + 3x = n + \frac{3n}{2} = \frac{5n}{2}$$

Passo 3 — Razão pedida.

$$\frac{a}{b} = \frac{3n/2}{5n/2} = \frac{3}{5}$$

Verificação numérica

Tome $n = 2$ mol. Então $x = 1$, $a = 3$ e $b = 5$. Partindo de 3 mol de N_2 e 5 mol de H_2 , após 1 mol de N_2 reagir sobram $3 - 1 = 2$ mol de N_2 , $5 - 3 = 2$ mol de H_2 e formam-se 2 mol de NH_3 . As três quantidades valem 2 mol. ✓

Cuidado conceitual

O enunciado *não* diz que o sistema atingiu o equilíbrio — fala apenas de “determinado instante”. Não há, portanto, nenhum K envolvido: a questão é puramente estequiométrica.

Resposta

$$n(N_2) : n(H_2) = 3:5 \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

Questão 7

Assinale a opção que apresenta a equação química da reação cuja entalpia é a **entalpia padrão de formação** do gás etano (C_2H_6).

- a) $2 C(g) + 6 H(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
- b) $2 C(s) + 6 H(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
- c) $2 C(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
- d) $2 C(s) + 3 H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
- e) $CH_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

Resolução comentada

Definição rigorosa. A entalpia padrão de formação $\Delta_f H^\ominus$ é a variação de entalpia da reação que forma **1 mol** da substância a partir de seus elementos constituintes, cada um no seu **estado padrão de referência** — a forma mais estável a 298,15 K e 1 bar.

Os estados de referência aqui são:



Por que não as outras:

- (a) e (c) usam C(g) — carbono atômico gasoso é uma espécie altamente energética, não o estado padrão. Essas reações correspondem a entalpias de atomização, não de formação.
- (a) e (b) usam H(g) — hidrogênio *atômico*, e não a molécula H_2 , que é a forma estável.
- (e) parte de CH_4 , que é um *composto*, não um elemento. Além disso a equação sequer está balanceada: à esquerda há C_1 , à direita C_2 .
- (d) usa grafite sólido e H_2 gasoso, forma 1 mol de C_2H_6 , e está balanceada. **Correta.**

Conferência do balanceamento de (d):



$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -84,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Consequência da definição

Como todo elemento no estado padrão forma a si mesmo sem variação de entalpia, $\Delta_f H^\ominus$ de C(grafite) , $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ etc. é **exatamente zero**, por convenção. Já o diamante tem $\Delta_f H^\ominus = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, pois o grafite é o alótropo de referência.

Resposta



Questão 8

Um químico orgânico recebeu em seu laboratório uma amostra de um líquido para ser identificada. Os primeiros testes (cromatografia em camada delgada, ponto de ebulição) mostraram tratar-se de uma substância pura. A amostra apresentou resultado **negativo** nas reações com permanganato de potássio e com o reagente de Tollens; no entanto, apresentou resultado **positivo** nos testes com iodoformio e com 2,4-dinitrofenil-hidrazina. A partir dessas informações conclui-se que essa amostra poderá ser:

- uma metilcetona.
- um éster insaturado.
- um aldeído saturado.
- um álcool secundário.
- uma cetona insaturada.

Resolução comentada

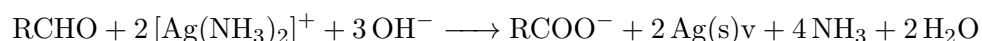
Estratégia. Esta é uma questão de *análise orgânica clássica*: cada teste é uma pergunta de sim ou não sobre a presença de um grupo funcional. O caminho é traduzir os quatro resultados em quatro restrições e ver qual alternativa sobrevive a todas.

| Teste 1 — KMnO_4 diluído e frio (teste de Baeyer): negativo

O permanganato oxida rapidamente **ligações duplas e triplas carbono-carbono** (formando um diol e o precipitado marrom de MnO_2), além de aldeídos e álcoois primários e secundários. Resultado negativo significa, antes de tudo: **a molécula é saturada** — nada de $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$.

| Teste 2 — reagente de Tollens, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: negativo

O espelho de prata é o teste diagnóstico de **aldeído**. Negativo, portanto: **não é aldeído**.

**| Teste 3 — 2,4-dinitrofenil-hidrazina (reagente de Brady): positivo**

A 2,4-DNPH condensa com o carbono de **carbonila** de aldeídos e cetonas, dando a hidrazona alaranjada insolúvel. Ela *não* reage com ésteres, amidas ou ácidos carboxílicos, porque nesses o carbono carbonílico está desativado pela ressonância com o heteroátomo vizinho. Positivo, logo: **há uma carbonila de aldeído ou cetona**. Combinado com o teste 2 (não é aldeído), sobra: **é cetona**.

| Teste 4 — iodofórmio, I_2/NaOH : positivo

O teste do iodofórmio (precipitado amarelo de CHI_3 , de odor característico) é positivo apenas para dois arranjos: o grupo **metilcetona** $\text{CH}_3-\text{CO}-$ e o **metilcarbinol** $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ (que é oxidado *in situ* a metilcetona). Como já sabemos que a substância é uma cetona, o resultado fixa: **metilcetona**.

Cruzando tudo. Saturada + não-aldeído + carbonila de cetona + metila ligada à carbonila $\Rightarrow$ **metilcetona saturada**, do tipo $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$. A propanona e a butanona são os exemplos mais simples.

| Eliminando as demais

- (b) **éster insaturado** — falha em *dois* testes: o KMnO_4 daria positivo pela insaturação, e a 2,4-DNPH daria *negativo* porque éster não condensa com hidrazina.
- (c) **aldeído saturado** — o Tollens daria positivo. Contradiz diretamente o enunciado.
- (d) **álcool secundário** — a 2,4-DNPH daria negativo (não há carbonila), e o KMnO_4 daria positivo (álcool secundário oxida a cetona). Dois erros. Note a armadilha: um álcool secundário do tipo $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ *daria* iodofórmio positivo — mas os outros dois testes o descartam.
- (e) **cetona insaturada** — acertaria a 2,4-DNPH, mas o KMnO_4 daria positivo pela dupla ligação.

Por que a ordem dos testes importa

Repare na economia do raciocínio: nenhum teste isolado resolve a questão. A 2,4-DNPH sozinha não distingue aldeído de cetona; o iodofórmio sozinha não distingue metilcetona de metilcarbinol; o KMnO_4 sozinha só fala de insaturação. É a *interseção* dos quatro que identifica a substância — e é exatamente assim que se trabalha em um laboratório de análise orgânica sem espectroscopia.

Resposta

Alternativa (a) — uma metilcetona

Questão 9

Um álcool insaturado opticamente ativo, isômero do 1-etoxipropeno, aqui denominado **composto A**, ao ser submetido à hidrogenação catalítica, produz um novo álcool, **opticamente inativo**. A partir dessas informações conclui-se que o composto **A** é o:

- a) pent-1-en-1-ol d) pent-1-en-3-ol
b) pent-2-en-1-ol e) pent-2-en-3-ol
c) pent-1-en-2-ol

Resolução comentada

Passo 1 — a fórmula molecular. O 1-etoxipropeno é $\text{CH}_3\text{--CH=CH--O--CH}_2\text{CH}_3$: cinco carbonos, um oxigênio. Contando os hidrogênios, chega-se a $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Todas as cinco alternativas são pentenóis e, portanto, todas satisfazem essa fórmula — o índice de deficiência de hidrogênio é

$$\text{IDH} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1,$$

compatível com uma única ligação dupla e nenhum anel, como manda o nome “álcool insaturado”. A fórmula molecular, portanto, **não** discrimina nada: ela existe apenas para fixar o esqueleto de cinco carbonos.

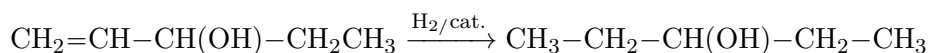
Passo 2 — a primeira condição: A é opticamente ativo. Isso exige um centro estereogênico, ou seja, um carbono sp^3 com quatro substituintes diferentes. Aqui está a chave para eliminar três alternativas de uma vez: nos enóis (a), (c) e (e), a hidroxila está presa a um carbono sp^2 , que é trigonal plano e **nunca** pode ser centro estereogênico.

Alternativa	Estrutura	Centro estereogênico?
(a) pent-1-en-1-ol	$\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	não (sp^2 , enol)
(b) pent-2-en-1-ol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	não
(c) pent-1-en-2-ol	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	não (sp^2 , enol)
(d) pent-1-en-3-ol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	sim
(e) pent-2-en-3-ol	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	não (sp^2 , enol)

Em (b), o carbono da hidroxila é CH_2 : carrega dois hidrogênios, logo dois substituintes iguais — também não é centro estereogênico.

Sobra apenas **(d)**. Confirmando: no pent-1-en-3-ol o carbono 3 liga-se a $-\text{OH}$, $-\text{H}$, ao grupo vinila $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e ao grupo etila $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Quatro grupos distintos $\Rightarrow$ molécula quiral.

Passo 3 — a segunda condição: o produto hidrogenado é inativo. Essa condição é o que dá elegância à questão, porque ela *confirma* independentemente a mesma resposta. Hidrogenando (d):



O produto é o **pentan-3-ol**. Repare no que aconteceu: o grupo vinila $-\text{CH}=\text{CH}_2$ virou etila $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, que é *idêntico* ao grupo etila que já estava do outro lado. O carbono 3 passa a ter dois substituintes iguais e o centro estereogênico é **destruído**. A molécula torna-se aquiral — opticamente inativa, como o enunciado exige.

O detalhe que a banca está testando

Não se trata de racemização: a hidrogenação catalítica não mexe no estereocentro. O que ocorre é mais sutil — a reação torna *iguais* dois grupos que antes eram diferentes. Um único centro deixou de ser estereogênico porque seu ambiente mudou, não porque foi invertido. É por isso que nenhuma outra alternativa serviria mesmo que fosse quiral: se o estereocentro estivesse longe da dupla ligação, ele sobreviveria intacto à hidrogenação e o produto continuaria opticamente ativo.

Resposta

Alternativa (d) — pent-1-en-3-ol

Questão 10

Sem considerar a ocorrência de estereoisômeros, o *n*-heptano possui 8 isômeros (sem contar com ele próprio). No entanto, incluindo os estereoisômeros, esse número de isômeros passa a ser igual a:

- a) 9 b) 10 c) 11 d) 12 e) 13

Resolução comentada

O que a questão realmente pergunta. O enunciado já entrega os 8 isômeros constitucionais. O trabalho é achar quais deles são **quirais**, porque cada estrutura quiral corresponde na verdade a *dois* compostos (os dois enantiômeros), somando uma unidade a mais na contagem.

Passo 1 — listar os oito isômeros de C_7H_{16} . Além do *n*-heptano, as ramificações possíveis são:

	Isômero	Quiral?
1	2-metil-hexano	não
2	3-metil-hexano	sim
3	2,2-dimetilpentano	não
4	2,3-dimetilpentano	sim
5	2,4-dimetilpentano	não
6	3,3-dimetilpentano	não
7	3-etilpentano	não
8	2,2,3-trimetilbutano	não

Passo 2 — testar cada carbono quanto à quiralidade. Um alcano só é quiral se tiver um carbono com quatro grupos alquila (ou hidrogênio) *todos diferentes*.

- **3-metil-hexano**, $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$: o carbono 3 liga-se a --CH_3 (metila), $\text{--CH}_2\text{CH}_3$ (etila), $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (propila) e --H . Quatro grupos distintos — **quiral**.
- **2,3-dimetilpentano**, $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--CH}_3$: o carbono 3 liga-se a --CH_3 , $\text{--CH}_2\text{CH}_3$ (etila), $\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$ (isopropila) e --H . Também quatro grupos distintos — **quiral**. (O carbono 2 não serve: ele tem duas metilas iguais.)
- Todos os demais têm, em cada carbono, pelo menos dois substituintes idênticos — dois hidrogênios, duas metilas, ou dois braços iguais da cadeia. O 2,4-dimetilpentano e o 3-etilpentano, em particular, são *simétricos*, o que descarta a quiralidade de imediato.

Passo 3 — a contagem. São **2** estruturas quirais, e cada uma existe como par de enantiômeros:

$$\begin{array}{l} \text{isômeros constitucionais (sem o } n\text{-heptano)} = 8 \\ \text{unidades extras pelos pares de enantiômeros} = 2 \times (2 - 1) = 2 \\ \hline \text{total incluindo estereoisômeros} = 8 + 2 = \mathbf{10} \end{array}$$

Cuidado com a base da contagem

O enunciado diz explicitamente “sem contar com ele próprio”, isto é, os 8 *não* incluem o *n*-heptano. Se alguém partisse dos 9 isômeros constitucionais totais chegaria a 11 — que é justamente a alternativa (c), o distrator montado para quem tropeça nessa leitura. Vale sublinhar também que aqui não há isomeria *cis-trans* a considerar: alcanos não têm ligações duplas, e todos os anéis estão excluídos pela fórmula C_7H_{16} , que é saturada.

Resposta

Alternativa (b) — 10 isômeros

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Apatita, esmalte dentário e cárie

Adaptada da 42ª Olimpíada Búlgara de Química.

A apatita é o nome dado a um grupo de minerais de fórmula geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$. Dependendo se $\text{X} = \text{F}$, Cl ou OH , tem-se a fluoroapatita, a cloroapatita ou a hidroxiapatita. Todos são insolúveis em água, mas solúveis em ácido mineral. A hidroxiapatita tem densidade de $3,156 \text{ g mL}^{-1}$ e dissolve-se em ácido conforme a equação **não balanceada**:



O esmalte dentário é composto principalmente de hidroxiapatita, e sua espessura na superfície de mastigação dos molares é de cerca de 2,5 mm. A cárie resulta da destruição do esmalte sob ação de agentes ácidos, sendo um dos principais o ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, ácido

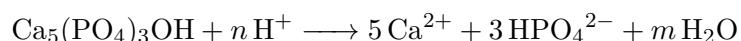
2-hidroxipropanoico).

- Reescreva a equação acima, balanceada.
- Quantos miligramas de ácido láctico irão causar uma cárie com área (da cavidade) de 1 mm^2 ?
- Escreva as fórmulas estruturais do ácido láctico e do lactato de cálcio.
- Qual a área da cavidade dentária que seria necessária para produzir lactato de cálcio em quantidade suficiente para a neutralização do ácido clorídrico contido em 47,5 mL de suco gástrico, se a concentração de ácido clorídrico no suco gástrico é 0,12 g/L?

Resolução comentada

a) Balanceamento da dissolução ácida

Passo 1 — Fixar os coeficientes pelos elementos “âncora”. Cada fórmula unitária traz 5 átomos de Ca e 3 grupos fosfato:



Passo 2 — Determinar n pelo balanço de carga.

$$\begin{array}{l} \text{Esquerda: } 0 + n(+1) = +n \\ \text{Direita: } 5(+2) + 3(-2) = +10 - 6 = +4 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad n = 4$$

Passo 3 — Determinar m pelo balanço de hidrogênio.

$$\underbrace{1}_{\text{OH}} + \underbrace{4}_{4\text{H}^+} = 5 \quad \text{e} \quad \underbrace{3}_{3\text{HPO}_4^{2-}} + 2m = 5 \quad \Longrightarrow \quad m = 1$$

Conferência do oxigênio: esquerda = $3 \times 4 + 1 = 13$; direita = $3 \times 4 + 1 = 13$. ✓



b) Massa de ácido láctico para abrir 1 mm^2 de cárie

Passo 1 — Volume de esmalte destruído. A cavidade atravessa toda a espessura do esmalte:

$$V = A \times e = 1 \text{ mm}^2 \times 2,5 \text{ mm} = 2,5 \text{ mm}^3 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

(pois $1 \text{ cm}^3 = 1000 \text{ mm}^3$).

Passo 2 — Massa de hidroxiapatita.

$$m = \rho V = 3,156 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 = 7,89 \times 10^{-3} \text{ g} = 7,89 \text{ mg}$$

Passo 3 — Massa molar da hidroxiapatita.

$$\begin{aligned} M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) &= 5(40) + 3[31 + 4(16)] + (16 + 1) \\ &= 200 + 3(95) + 17 = 200 + 285 + 17 = 502 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Passo 4 — Quantidade de matéria de apatita e de ácido.

$$n(\text{apatita}) = \frac{7,89 \times 10^{-3} \text{ g}}{502 \text{ g mol}^{-1}} = 1,572 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

O ácido láctico é **monoprótico** e o item (a) mostra que são necessários 4 H⁺ por fórmula unitária:

$$n(\text{ác. láctico}) = 4 \times 1,572 \times 10^{-5} = 6,287 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 5 — Converter em massa. $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 3(12) + 6(1) + 3(16) = 90 \text{ g mol}^{-1}$

$$m = 6,287 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 5,66 \times 10^{-3} \text{ g}$$

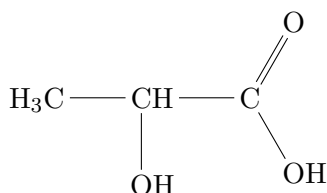
$$m(\text{ácido láctico}) \approx 5,7 \text{ mg}$$

Por que a fluoretação funciona

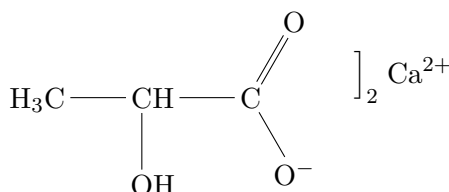
Trocando o OH⁻ pelo F⁻, forma-se fluoroapatita, Ca₅(PO₄)₃F. O íon fluoreto é menor e menos básico que a hidroxila, encaixa-se melhor na rede cristalina e a torna bem menos solúvel em meio ácido — é exatamente o princípio da Questão 5 desta mesma prova.

c) Fórmulas estruturais

Ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico), C₃H₆O₃: uma cadeia de três carbonos com a carboxila no C1 e a hidroxila no C2.



Lactato de cálcio, Ca(C₃H₅O₃)₂: sal formado pela desprotonação da carboxila (não da hidroxila do C2, que é muito menos ácida). São necessários **dois** ânions lactato para neutralizar a carga 2+ do cálcio:



$$\text{ácido: CH}_3\text{—CH(OH)—COOH} \quad \text{sal: Ca(CH}_3\text{—CH(OH)—COO)}_2$$

Carbono assimétrico

O C2 do ácido láctico está ligado a quatro grupos diferentes (—H, —OH, —CH₃ e —COOH): é um **centro estereogênico**. Existem, portanto, os enantiômeros *L*-(+) e *D*-(-). O produzido nos músculos e pelas bactérias orais é predominantemente o *L*-láctico.

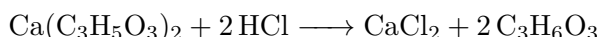
d) Área de cavidade que neutraliza o ácido do suco gástrico

Passo 1 — Quantidade de HCl a neutralizar.

$$m(\text{HCl}) = 0,12 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,0475 \text{ L} = 5,70 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{5,70 \times 10^{-3} \text{ g}}{36,5 \text{ g mol}^{-1}} = 1,562 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 2 — Quantidade de lactato de cálcio necessária. A ação antiácida converte o ácido forte no ácido fraco:



Cada mol do sal consome 2 mol de HCl:

$$n(\text{lactato de Ca}) = \frac{1,562 \times 10^{-4}}{2} = 7,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 3 — Quantidade de apatita que fornece esse cálcio. Pelo item (a), cada fórmula unitária de hidroxiapatita libera 5 Ca^{2+} , e cada Ca^{2+} origina um lactato de cálcio:

$$n(\text{apatita}) = \frac{7,81 \times 10^{-5}}{5} = 1,562 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 4 — Voltar à geometria da cavidade.

$$m = 1,562 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 502 \text{ g mol}^{-1} = 7,84 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,84 \times 10^{-3} \text{ g}}{3,156 \text{ g cm}^{-3}} = 2,484 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 = 2,484 \text{ mm}^3$$

$$A = \frac{V}{e} = \frac{2,484 \text{ mm}^3}{2,5 \text{ mm}} = 0,994 \text{ mm}^2$$

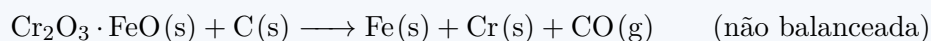
$$A \approx 1,0 \text{ mm}^2$$

Hipótese adotada e uma sutileza estequiométrica

O cálculo acima supõe que **todo** o Ca^{2+} liberado do esmalte é convertido em lactato de cálcio, o que exige ácido láctico em excesso. Se, em vez disso, exigíssemos o balanço estrito do item (b) — em que cada fórmula unitária consome apenas 4 lactatos e libera 5 Ca^{2+} —, o lactato seria o limitante (4 lactatos $\Rightarrow$ 2 mol de $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ por fórmula unitária), e a área subiria para $\approx 2,5 \text{ mm}^2$. O valor redondo de 1 mm^2 obtido pela via do cálcio indica que essa era a leitura pretendida pela banca.

Questão 12 — Cromo: obtenção e eletrodeposição

O cromo ocorre em minérios como as cromitas. A espécie mineral chamada cromita propriamente dita tem fórmula $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. A partir dela, o cromo metálico pode ser obtido por aquecimento com carvão em forno elétrico:



Pode-se aplicar um revestimento de cromo em uma peça metálica por imersão em um tanque com solução de dicromato de potássio e aplicação de corrente elétrica.

- Indique o estado de oxidação do Cr na cromita propriamente dita.
- Escreva a equação química acima balanceada.

Se uma peça de aço é imersa em um tanque que contém 1 litro de uma solução $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ de dicromato de potássio e submetida a uma corrente elétrica de $0,500 \text{ A}$ durante $20,00$ minutos:

- c) Qual a massa de cromo que será depositada?
 d) Qual será a concentração da solução de dicromato de potássio remanescente?

Resolução comentada

a) Estado de oxidação do cromo na cromita

A notação $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ indica um **óxido duplo**: a soma formal de dois óxidos simples. Basta analisar cada um separadamente.

Em Cr_2O_3 , com $\text{Nox}(\text{O}) = -2$:

$$2x + 3(-2) = 0 \implies 2x = +6 \implies x = +3$$

$$\text{Nox}(\text{Cr}) = +3 \quad (\text{e } \text{Nox}(\text{Fe}) = +2 \text{ no } \text{FeO})$$

Fórmula alternativa

A cromita é frequentemente escrita como FeCr_2O_4 , um espinélio em que o Fe^{2+} ocupa sítios tetraédricos e o Cr^{3+} , octaédricos. A carga total dos cátions, $(+2) + 2(+3) = +8$, equilibra os 4 O^{2-} .

b) Equação balanceada da redução carbotérmica

Escrevendo a cromita como Cr_2FeO_4 , o balanceamento sai direto do oxigênio: cada O é removido como uma molécula de CO, o que exige um C.



Conferência: Cr $2 = 2$; Fe $1 = 1$; O $4 = 4$; C $4 = 4$. ✓

Trata-se de uma oxirredução: o carbono oxida-se ($0 \rightarrow +2$) e ambos os metais reduzem-se (Cr : $+3 \rightarrow 0$; Fe : $+2 \rightarrow 0$). O produto industrial é o **ferrocromo**, liga usada diretamente na fabricação de aços inoxidáveis.

c) Massa de cromo depositada (eletrolise)

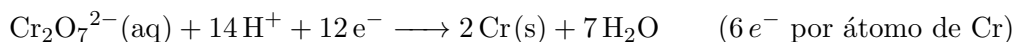
Passo 1 — Carga elétrica total (1ª lei de Faraday).

$$Q = It = 0,500 \text{ A} \times (20,00 \times 60) \text{ s} = 0,500 \times 1200 = 600 \text{ C}$$

Passo 2 — Quantidade de matéria de elétrons.

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{600 \text{ C}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 6,219 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — Semirreação catódica. No dicromato o cromo está como Cr(VI); para depositar cromo metálico ele precisa receber 6 elétrons:



$$n(\text{Cr}) = \frac{n(e^-)}{6} = \frac{6,219 \times 10^{-3}}{6} = 1,036 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 4 — Converter em massa.

$$m(\text{Cr}) = 1,036 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 51,9 \text{ g mol}^{-1} = 5,38 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$m(\text{Cr}) = 5,38 \times 10^{-2} \text{ g} \approx 53,8 \text{ mg}$$

d) Concentração remanescente de dicromato

Passo 1 — Quantidade inicial.

$$n_0(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,500 \text{ mol L}^{-1} \times 1,00 \text{ L} = 0,500 \text{ mol}$$

Passo 2 — Quantidade consumida. Cada íon dicromato contém **2** átomos de cromo:

$$n_{\text{consumido}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{Cr})}{2} = \frac{1,036 \times 10^{-3}}{2} = 5,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 3 — Quantidade e concentração finais.

$$n_{\text{final}} = 0,500 - 5,18 \times 10^{-4} = 0,49948 \text{ mol}$$

Como o volume permanece 1,00 L:

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_{\text{final}} = 0,4995 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,500 \text{ mol L}^{-1}$$

Interpretação prática

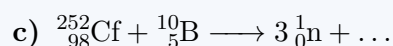
Apenas 0,10 % do dicromato foi consumido — o banho eletrolítico praticamente não se esgota em 20 minutos com essa corrente. É exatamente esse o princípio dos banhos industriais de cromagem: a solução é um reservatório enorme frente ao que se deposita, de modo que a taxa de deposição permanece constante ao longo de muitas peças.

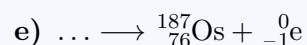
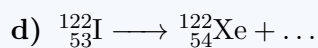
Questão 13 — Transmutações nucleares

A primeira observação da transmutação de um núcleo foi feita por Ernest Rutherford, em 1919, e consistiu na transformação de núcleos de nitrogênio-14 em oxigênio-17. Sabendo que as reações de transmutação nuclear são representadas por uma equação onde são mencionados, nesta ordem, o **núcleo alvo**, a **partícula projétil**, o **núcleo remanescente** e a **partícula ejetada**, escreva:

- A equação nuclear da transmutação de nitrogênio-14 em oxigênio-17.
- A equação da transmutação de alumínio-27 em magnésio-24.

Complete e equilibre as seguintes equações nucleares:





Resolução comentada

As duas leis de conservação que resolvem tudo

Em qualquer equação nuclear conservam-se:

- (i) o número de massa A (ii) o número atômico Z

Some A e Z dos dois lados; o que faltar é a partícula procurada.

a) Nitrogênio-14 $\longrightarrow$ oxigênio-17

O projétil de Rutherford eram partículas α emitidas pelo rádio. Escrevendo com a incógnita:



$$A: 14 + 4 = 17 + A \implies A = 1$$

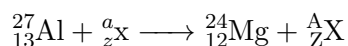
$$Z: 7 + 2 = 8 + Z \implies Z = 1$$

$A = 1$, $Z = 1$ é o **próton** (${}^1_1\text{H}$).



Em notação compacta: ${}^{14}\text{N}(\alpha, \text{p}){}^{17}\text{O}$. Foi este o experimento de 1919 que **descobriu o próton** e realizou a primeira transmutação artificial de um elemento — a velha ambição dos alquimistas, enfim cumprida.

b) Alumínio-27 $\longrightarrow$ magnésio-24



O número atômico *cai* de 13 para 12 e o número de massa cai 3 unidades. A combinação que fecha as contas é a entrada de um próton e a saída de uma partícula α :

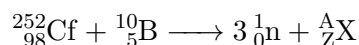
$$A: 27 + 1 = 24 + 4 = 28 \checkmark$$

$$Z: 13 + 1 = 12 + 2 = 14 \checkmark$$



Notação compacta: ${}^{27}\text{Al}(\text{p}, \alpha){}^{24}\text{Mg}$.

c) ${}^{252}\text{Cf}$ bombardeado com ${}^{10}\text{B}$



$$A: 252 + 10 = 3(1) + A \implies A = 262 - 3 = 259$$

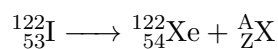
$$Z: 98 + 5 = 3(0) + Z \implies Z = 103$$

O elemento de $Z = 103$ é o **laurêncio** (Lr).



Esta é justamente uma das reações de síntese do laurêncio, último dos actínídeos, produzido em aceleradores de íons pesados.

d) Decaimento do iodo-122



$$A: 122 = 122 + A \implies A = 0$$

$$Z: 53 = 54 + Z \implies Z = -1$$

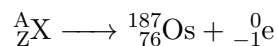
Massa nula e carga -1 : é um **elétron**, ou seja, uma partícula β^- (acompanhada de um antineutrino do elétron).



Como reconhecer de imediato

A constante e Z que **sobe** uma unidade é a assinatura inequívoca da emissão β^- : um nêutron do núcleo converteu-se em próton. Se Z *caísse* uma unidade com A constante, seria emissão de pósitron ou captura eletrônica.

e) Precursor do ósmio-187



$$A: A = 187 + 0 = 187$$

$$Z: Z = 76 + (-1) = 75$$

O elemento de $Z = 75$ é o **rênio** (Re).



O relógio rênio-ósmio

O ${}^{187}\text{Re}$ tem meia-vida de $\approx 4,2 \times 10^{10}$ anos — cerca de três vezes a idade do Universo. Essa lentidão o torna um cronômetro geológico precioso: a razão ${}^{187}\text{Os}/{}^{187}\text{Re}$ data meteoritos e depósitos minerais, e foi peça-chave na identificação da camada de irídio da extinção do Cretáceo.

Questão 14 — Um ácido diprótico hipotético

Considere uma solução de um ácido hipotético H_2X $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e calcule:

- O pH dessa solução, admitindo a ionização de apenas 1 próton.
- O pH da mesma solução, admitindo que os dois prótons se ionizam completamente.

Se em um experimento determina-se que o pH de uma solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ desse ácido é 1,26:

- Compare as forças dos ácidos H_2X e HX^- .

d) Uma solução do sal NaHX seria ácida, básica ou neutra?

Dados

$$\log 2 = 0,30 \quad \log 5 = 0,70 \quad \log 6 = 0,77$$

Resolução comentada

a) pH com ionização de apenas um próton

Admitindo que somente a primeira ionização ocorre, e que ela é completa:



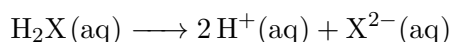
Cada mol de ácido libera 1 mol de H^+ :

$$[\text{H}^+] = 0,010 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,00$$

$$\boxed{\text{pH} = 2,00}$$

b) pH com ionização completa dos dois prótons



Agora cada mol de ácido libera 2 mol de H^+ :

$$[\text{H}^+] = 2 \times 0,010 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-2}) = -\log 2 - \log 10^{-2} = -0,30 + 2,00 = 1,70$$

$$\boxed{\text{pH} = 1,70}$$

Leitura dos dois limites

Os itens (a) e (b) delimitam o intervalo físico possível: qualquer ácido diprótico real, a $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, terá pH *entre* 1,70 e 2,00 — mais próximo de 2,00 se a segunda ionização for desprezível, e mais próximo de 1,70 se ela for extensa.

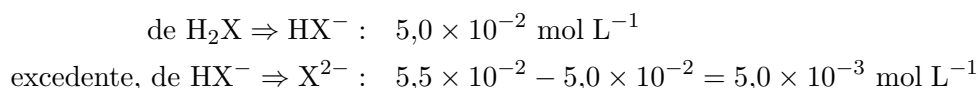
c) Comparação entre as forças de H_2X e HX^-

Passo 1 — Estabelecer o valor de referência. Se *apenas* o primeiro próton se ionizasse (completamente) numa solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$:

$$[\text{H}^+] = 5,0 \times 10^{-2} \quad \implies \quad \text{pH} = 2 - \log 5 = 2,00 - 0,70 = 1,30$$

Passo 2 — Confrontar com o valor medido. O experimento fornece $\text{pH} = 1,26 < 1,30$: a solução é *ligeiramente mais ácida* do que a primeira ionização sozinha explicaria.

$$[\text{H}^+]_{\text{medido}} = 10^{-1,26} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — Interpretar quantitativamente.

Ou seja, a **primeira** ionização é praticamente total (100 %), enquanto a **segunda** atinge apenas

$$\frac{5,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,10 = 10 \%$$

Estimando K_{a2} :

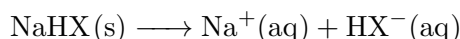
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{2-}]}{[\text{HX}^-]} = \frac{(5,5 \times 10^{-2})(5,0 \times 10^{-3})}{4,5 \times 10^{-2}} = 6,1 \times 10^{-3}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \approx 6 \times 10^{-3} : \text{H}_2\text{X} \text{ é ácido forte; } \text{HX}^- \text{ é ácido fraco}$$

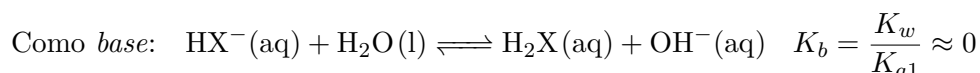
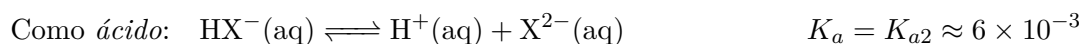
Por que sempre $K_{a1} > K_{a2}$. Arrancar o segundo próton significa removê-lo de uma espécie que já é *negativa* (HX^-), contra a atração eletrostática — enquanto o primeiro sai de uma espécie neutra. Em ácidos dipróticos reais a razão K_{a1}/K_{a2} é tipicamente de 10^4 a 10^6 . O par $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ é o análogo real deste H_2X : o primeiro próton é forte, o segundo tem $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$.

d) Caráter de uma solução de NaHX

O sal dissocia-se totalmente:



O Na^+ vem de base forte (NaOH) e é um cátion **espectador** — não hidrolisa. Tudo depende do HX^- , que é **anfiprótico** e pode seguir dois caminhos concorrentes:



Como H_2X é ácido **forte**, sua base conjugada HX^- é **desprezivelmente básica**: K_{a1} é enorme, logo $K_b = K_w/K_{a1}$ é praticamente nulo. Sobra apenas o comportamento ácido.



A solução de NaHX é **ÁCIDA**

Contraste esclarecedor

Compare com o NaHCO_3 (bicarbonato de sódio), cuja solução é **básica**. Lá o ácido de origem (H_2CO_3) é fraco ($K_{a1} = 4,4 \times 10^{-7}$), de modo que $K_b = K_w/K_{a1} = 2,3 \times 10^{-8}$ *supera* $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$ — e o íon age como base. A regra geral para um ânion anfiprótico é comparar K_{a2} com K_w/K_{a1} : vence o maior.

Questão 15 — Adição radicalar e eliminação com base volumosa

A respeito do esquema de reações abaixo, em que **A** é o composto de partida:



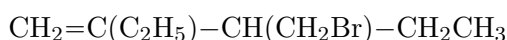
sendo **A** um brometo de fórmula $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$ que contém uma ligação dupla terminal, resolva as questões que seguem:

- Escreva o nome do composto **A**.
- Escreva as estruturas e os nomes dos compostos **B**, **C** e **D**.
- Qual a relação estereoquímica entre **B** e **C**?
- Os compostos **B** e **C** são opticamente ativos ou inativos?

Resolução comentada

(a) O composto de partida

A estrutura desenhada no caderno original é um alceno terminal com uma ramificação etila no carbono sp^2 interno e um grupo $-\text{CH}_2\text{Br}$ no carbono vizinho:



Para nomeá-lo, a cadeia principal precisa conter a ligação dupla e ser a mais longa possível a partir dela: são os cinco carbonos $\text{C}_1 = \text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C}_5$, um **pent-1-eno**. Sobram como substituintes uma etila no C_2 e um bromometil no C_3 . Em ordem alfabética, *bromometil* vem antes de *etil*:



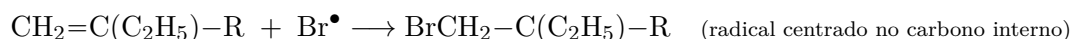
O carbono 3 é estereogênico — liga-se a $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, ao carbono sp^2 e a $-\text{H}$ — e o exame especifica a configuração *R*. Guarde essa informação: ela é a chave dos itens (c) e (d).

(b) Os produtos

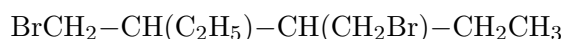
Caminho 1 — HBr com peróxido e luz: adição *anti*-Markovnikov. A presença de RO-OR e de $h\nu$ é o sinal inequívoco de mecanismo **radicalar**. O peróxido sofre homólise, gera radicais alcóxila que arrancam o hidrogênio do HBr e liberam o radical bromo, $\text{Br}^\bullet$:



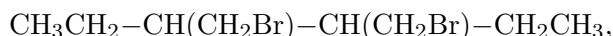
A partir daí a regioseletividade inverte-se em relação à adição iônica: é o **bromo**, e não o hidrogênio, que ataca primeiro, e ele ataca o carbono **menos substituído** da dupla, porque isso gera o radical **mais estável** (aqui, terciário). Escrevendo $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$ para abreviar a parte que não muda:



O radical então arranca um hidrogênio do HBr, propagando a cadeia e fechando o produto:



Reorganizando para achar a cadeia mais longa,



reconhece-se um **hexano** com dois grupos bromometil nos carbonos 3 e 4:



Por que dois produtos, e não um? Porque a molécula passa a ter **dois** centros estereogênicos, C₃ e C₄:

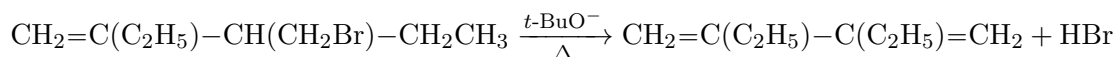
- o centro que *já existia* em **A** não é tocado pela reação — ele conserva a configuração *R*;
- o centro *novo* nasce de um radical de geometria **plana** (sp^2), que é atacado pelo HBr com igual probabilidade pelas duas faces. Formam-se *R* e *S* em proporção **1:1**.

Logo saem dois compostos em quantidades iguais:



Caminho 2 — $t\text{-BuO}^-$ em $t\text{-BuOH}$, a quente: eliminação E2. O *terc*-butóxido é uma base **forte e volumosa**. Diante de um brometo **primário** ($-\text{CH}_2\text{Br}$), a substituição $\text{S}_\text{N}2$ seria normalmente o caminho natural; é precisamente o impedimento estérico do $t\text{-BuO}^-$ que a bloqueia e deixa a **E2** como via dominante. O aquecimento reforça a eliminação, que tem $\Delta S > 0$.

A base retira o hidrogênio do carbono β — que é o C₃, o único vizinho do CH_2Br — e o Br^- sai em anti-periplanar, formando uma segunda ligação dupla:



Note como o produto é elegante: as duas duplas ficam **conjugadas**, e a estabilização por conjugação ($\approx 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) é justamente o que torna essa eliminação tão favorável.

(c) Relação entre B e C

Os dois têm a mesma fórmula estrutural e diferem apenas na configuração de **um** dos dois centros: C₄ é *S* em **B** e *R* em **C**, enquanto C₃ é *R* nos dois. Estereoisômeros que *não* são imagens especulares um do outro são, por definição:



A consequência prática é importante: diastereoisômeros têm propriedades físicas *diferentes* (ponto de fusão, solubilidade, R_f) e podem, ao contrário dos enantiômeros, ser separados por cristalização ou cromatografia comum.

(d) Atividade óptica

Aqui entra a simetria da molécula. O esqueleto $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ é **constitucionalmente simétrico**: os dois estereocentros carregam exatamente o mesmo conjunto de substituintes. Esse é o arranjo clássico do ácido tartárico, e traz consigo a possibilidade de uma forma *meso*.

- **B**, (3*R*, 4*S*) — os dois centros são de configurações opostas. A molécula possui um **plano de simetria interno** que troca uma metade pela outra; ela é superponível à sua imagem especular. É a forma **meso** e, portanto, **opticamente inativa** — as contribuições dos dois centros se cancelam internamente.
- **C**, (3*R*, 4*R*) — os dois centros têm a mesma configuração. Não há plano de simetria; a molécula é quiral e **opticamente ativa**. Seu enantiômero seria o (3*S*, 4*S*), que *não* se forma aqui porque o centro herdado de **A** está travado em *R*.

B (3*R*, 4*S*) — *meso*, opticamente **inativo**

C (3*R*, 4*R*) — quiral, opticamente **ativo**

Por que a mistura de B e C não é um racemato

É tentador dizer que “a reação radicalar produz mistura racêmica”. Não é o caso. Um racemato exige a formação de dois enantiômeros em proporção 1:1, e para isso o material de partida teria de ser aquiral. Aqui **A** já era opticamente ativo: um dos centros chega pronto e não é sorteado. O que se sorteia é apenas o segundo centro — e o resultado é uma mistura 1:1 de *diastereoisômeros*, que gira o plano da luz polarizada (por causa de **C**) e é separável (o que um racemato não é, por meios comuns).

Questão 16 — Cloração sucessiva do propano

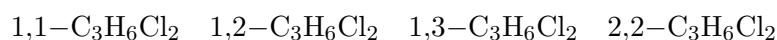
Na cloração do propano foram isolados 4 isômeros com a fórmula $C_3H_6Cl_2$, designados **A**, **B**, **C** e **D**. Cada um deles foi separado e clorado novamente para gerar isômeros tricloropropano, $C_3H_5Cl_3$. Os compostos **A** e **B** geraram 3 compostos triclorados, **C** gerou 1 e **D** gerou 2.

- Deduza as estruturas de **C** e **D**.
- Um dos produtos a partir de **A** era idêntico ao produto a partir de **C**. Deduza as estruturas de **A** e **B**.

Resolução comentada

A ideia central. Esta questão não pede nenhum cálculo: ela pede que se use o **número de produtos** como impressão digital de cada estrutura. A cloração radicalar substitui um hidrogênio qualquer, então o número de produtos distintos de uma segunda cloração é igual ao número de **hidrogênios não equivalentes** da molécula. Moléculas mais simétricas têm menos hidrogênios distintos e, portanto, geram menos produtos.

Passo 1 — os quatro dicloropropanos. Distribuindo dois cloros por três carbonos, as possibilidades são exatamente quatro:



Passo 2 — contar os hidrogênios distintos de cada um.

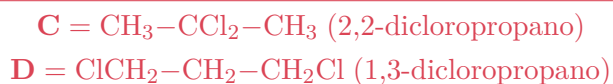
Dicloreto	Estrutura	Nº de H distintos	Produtos triclорados		
1,1-	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	1,1,1	1,1,2	1,1,3
1,2-	$\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	3	1,1,2	1,2,2	1,2,3
1,3-	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	2	1,1,3	1,2,3	
2,2-	$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$	1	1,2,2		

Vale detalhar as duas contagens que resolvem o problema:

- **2,2-dicloropropano** é o mais simétrico de todos: as duas metilas são equivalentes e todos os seis hidrogênios são idênticos. Substituir *qualquer* um deles dá sempre a mesma molécula, o 1,2,2-tricloropropano. **Um único produto.**
- **1,3-dicloropropano** tem um eixo de simetria que troca C_1 com C_3 . Restam apenas **dois** tipos de hidrogênio: os das pontas (equivalentes entre si) e os do meio. **Dois produtos.**
- **1,1- e 1,2-dicloropropano** não têm simetria alguma: seus três carbonos são todos distintos, e cada um deles dá um produto diferente. **Três produtos cada.**

(a) Identificando C e D

Cruzando com o enunciado — **C** gerou 1 produto e **D** gerou 2 — a atribuição é imediata e *única*:

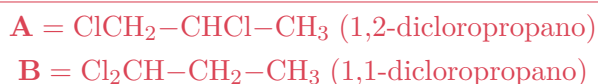


(b) Separando A de B

Restam para **A** e **B** os dois dicloreto que dão 3 produtos: o 1,1- e o 1,2-dicloropropano. O número de produtos, sozinho, **não** distingue um do outro — e é por isso que o exame fornece a pista extra.

A pista diz: *um dos produtos de A é idêntico ao produto de C*. Como **C** gera exclusivamente o **1,2,2-tricloropropano**, basta perguntar qual dos dois candidatos consegue produzi-lo:

- de $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (1,1-) saem 1,1,1 / 1,1,2 / 1,1,3 — os dois cloros originais ficam presos no mesmo carbono terminal, e o 1,2,2 **não** aparece;
- de $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ (1,2-), clorando o carbono central, obtém-se $\text{ClCH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$, que é exatamente o **1,2,2-tricloropropano**. ✓



Contagem de produtos como ferramenta estrutural

Esta questão é um exemplo em miniatura de um método real de elucidação estrutural. Antes da difusão da RMN, contar produtos de substituição era um dos poucos caminhos para inferir simetria molecular — é o mesmo raciocínio que Körner usou em 1874 para distinguir os isômeros *orto*, *meta* e *para* do benzeno dissustituído, contando quantos produtos trissustituídos cada um fornecia (2, 3 e 1, respectivamente).

Note também o que a questão *não* pede: as proporções. Na cloração real do propano os hidrogênios secundários são cerca de 4 vezes mais reativos que os primários, de modo que os produtos saem em quantidades bem diferentes. Para o argumento estrutural, porém, só importa *quantos* produtos distintos existem, não quanto de cada um se forma.

Resolução comentada da OBQ 2010 — Modalidade B

extsc oicautorhspace6pt • NOIC • 2010